

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Christiane LINARÈS

Licenciée ès Sciences

Attachée de Recherche au C. N. R. S.

PREMIERE THESE

**Application de la méthode du champ cristallin
à l'étude de la fluorescence de l'ion europium placé au site C_{2v}
de quelques matrices cubiques**

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 Décembre 1967, devant la Commission d'Examen.

MM. J. JANIN Président

R. PÂRIS
M^{me} F. GAUME
M. D. CURIE } Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1967

THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Christiane LINARÈS

Licenciée ès Sciences

Attachée de Recherche au C. N. R. S.

PREMIERE THESE

**Application de la méthode du champ cristallin
à l'étude de la fluorescence de l'ion europium placé au site C_{2v}
de quelques matrices cubiques**

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 12 Décembre 1967, devant la Commission d'Examen.

MM. J. JANIN Président

R. PÂRIS
M^{me} F. GAUME
M. D. CURIE } Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1967

THESES

(1874)

A LA FACULTE DES SCIENCES DE LA FACULTE DE THEOLOGIE

PAR

LE DOCTEUR EN THEOLOGIE

ET

DOCTEUR EN PHILOSOPHIE

ET EN THEOLOGIE

PAR

LE DOCTEUR EN THEOLOGIE

ET EN PHILOSOPHIE

LE DOCTEUR EN THEOLOGIE



Doyens honoraires.

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET, AUMERAS.

Doyen.

M. BRACONNIER

Assesseurs.

MM. L. DAVID
BOLDIN

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
JANIN	Physique Générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTHIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOLDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique

MM.	TEICHER	Chimie industrielle
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	MERLIN	Chimie analytique
	DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
	PHILBERT	Physique nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DAVID Louis	Géologie générale
	CHANEL	Psychophysiologie
	MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	GAUTHIER Jean	Chimie
	GAUME	Physique Expérimentale
	UZAN	Physique
	LEGAY	Biologie animale
	LAFORGUE	Physique
	GERMAIN	Chimie
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	BIGAY	Astronomie

Professeurs sans chaire

MM.	FERON	Mathématiques
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
Mle.	MAITROT	Physique
MM.	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique C.S.U.
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C.S.U.
Mle.	GAUTHERON	Chimie biologique
MM.	DESCOTES	Chimie organique
	ERBEIA	Physique
Mme.	ERICSON	Physique Générale
MM.	LEMOIGNE	Botanique
	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des fluides
	MICHEL Georges	Biochimie
	PICARD Philippe	Mathématiques
	LEBRETON	Biologie végétale
	TOUSSET	Chimie propédeutique

Maîtres de Conférences

MM.	DEMARCO	Géologie générale
	DAVID Jean	Biologie animale
	FEUVRAIS	Physique-Electricité
	SCHMITT	Physique C.P.E.M.

MM.	LAURENT	Chimie Organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T.M.P.
	GUSAKOW	Physique
Mle.	THOMAS	Chimie minérale
	BUCHWALTER	Mathématiques
	BOUZON	Mathématiques C.S.U.
	COSNIER	Psychophysiologie
Mle.	LAMOURE	Biologie végétale
	PORTHAULT	Chimie C.S.U.
	VALLET	Chimie macromoléculaire
	HAUGAZEAU	Analyse numérique
	ENAY	Géologie
	BERTHET	Biologie Végétale C.P.E.M.
	BRUN	Biologie Animale
	DELMAU	Physique
	EL BAZ	Physique-Electricité
	FONTANGES	Physiologie
	HUET	Chimie C.P.E.M.
	REMOND	Mathématiques
	JANIN Pierre	Mathématiques
	RUHLA	Physique
	DUPUY	Emission électronique
	CHASTRETTE	Chimie
	PARIS Jacques	Chimie
	DAILLIE	Biologie animale
	LARPENT	Biologie végétale
Mle.	WORBE	Physiologie

Maître de Conférences adjoint.

M.	PIERRON	Chimie
----	---------	--------

Conseiller administratif.

M.	BURNET
----	--------

Secrétaire principal honoraire.

M.	ROUX
----	------



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552601_0012

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence de la Faculté des Sciences de Lyon.

J'exprime ma vive gratitude à Monsieur le Professeur JANIN, qui a suivi mes recherches avec bienveillance et m'a fait bénéficier de sa haute compétence.

C'est avec une profonde reconnaissance que je tiens à remercier Madame GAUME, Maître de Recherches au C.N.R.S., qui a dirigé ce travail et m'a constamment aidée de ses précieux conseils.

J'adresse également mes remerciements à Messieurs les Professeurs René PARIS et Daniel CURIE qui ont bien voulu accepter de participer à mon jury de Thèse.

Je remercie enfin tous mes camarades de laboratoire pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée.

INTRODUCTION

Les propriétés optiques des substances luminescentes non photoconductrices activées par une petite quantité d'un ion étranger sont liées aux transitions entre les niveaux de cet ion, le cristal n'intervenant que comme perturbation. C'est en particulier le cas des substances activées par les lanthanides (1) ; le spectre de fluorescence se compose de raies caractéristiques de l'élément introduit. En effet les électrons responsables des transitions radiatives appartiennent à la couche interne 4f ; elle est entourée d'une sous-couche saturée qui la protège des perturbations venant du réseau. Les niveaux d'énergie restent discrets et le spectre correspondant est un spectre de raies.

Il nous a paru intéressant d'apporter une contribution à la spectroscopie des terres rares en étudiant systématiquement la luminescence d'un de ces éléments dans plusieurs matrices. Nous avons choisi l'euprasiol trivalent car c'est un des lanthanides les plus efficaces, et il donne un nombre de raies relativement peu élevé. Les matrices considérées sont d'une part les oxydes de terre rare isotypes : Gd_2O_3 , Y_2O_3 et Lu_2O_3 et d'autre part le fluoxyantalate de calcium.

Nous avons étudié les spectres d'excitation et d'émission de ces produits, dans le but d'identifier les transitions correspondant aux différentes raies émises et de déterminer les niveaux excités et fondamentaux.

Nous avons voulu retrouver par le calcul la position des différentes composantes de l'état fondamental 7F_J de l'euprasiol dans l'approximation du champ cristallin. Cette théorie est due à Bethe (2). Elle nécessite l'utilisation simultanée de la méthode des perturbations et des propriétés de symétrie. Nous avons étudié

cette méthode dans le cas d'un site de symétrie C_{2v} , site correspondant à celui de Eu^{3+} dans les composés étudiés.

De plus nous avons pensé qu'une étude systématique de l'ion Eu^{3+} dans plusieurs matrices permettraient de déterminer sans ambiguïté les paramètres de champ cristallin donnant le meilleur accord entre le calcul et l'expérience, et d'étudier les variations de ces coefficients d'un composé à l'autre.

La première partie de notre travail rappelle quelques données théoriques sur l'émission des ions des terres rares et la méthode de détermination des coefficients du champ cristallin.

Nous étudions, en deuxième partie les propriétés optiques d'un nouveau phosphor $Lu_2O_3 : Eu^{3+}$ et nous le comparons à $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ et $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ étudiés antérieurement. Pour tous ces produits les paramètres du champ cristallin ont été calculés pour une symétrie C_{2v} et les positions des niveaux Stark qui en résultent confrontées avec l'expérience.

La troisième partie est plus expérimentale. Elle relate la préparation et les propriétés optiques d'un composé isolé au laboratoire : le fluoxytantalate de calcium. Dans le cadre de la symétrie précédente une interprétation du spectre complexe de ce produit activé par Eu^{3+} et Sm^{3+} est tentée pour les premiers niveaux.

CHAPITRE I

RAPPEL DE DONNEES THEORIQUES ET METHODE DU CHAMP CRISTALLIN

I. 1. SPECTROSCOPIE DES IONS DES LANTHANIDES.

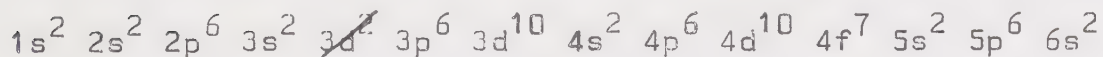
I. 1. 1. PROPRIETES DE FLUORESCENCE.

On appelle "éléments de terres rares" ou lanthanides une famille de quinze éléments (du numéro atomique 57 au numéro atomique 71) dont les caractères chimiques sont extrêmement voisins. Ils sont tous groupés avec le premier d'entre eux, le lanthane, dans la troisième colonne (groupe III) du tableau périodique.

Ce sont aussi des "éléments de transition internes" car ils sont caractérisés par le remplissage de la sous-couche 4f alors qu'il y a des électrons sur les couches plus externes notamment sur la sous-couche 6s.

En particulier, l'euporium, de numéro atomique 63, vient au 7ème rang dans cette série.

La configuration électronique de l'euporium est :



L'euporium peut exister aux degrés d'oxydation +2 et +3. L'ion Eu^{2+} correspond au départ des deux électrons 6s, l'ion Eu^{3+} au départ supplémentaire d'un électron 4f (il en reste donc 6). Les deux ions peuvent jouer le rôle d'activant mais c'est surtout la forme trivalente qui est la plus utilisée.

Tous les ions Ln^{3+} donnent des raies étroites caractéristiques. Les activants lanthanides n'ont pas tous la même efficacité ; une curieuse symétrie se manifeste d'ailleurs dans l'ensemble de ces quinze corps. Les cinq éléments placés au milieu de la série ont une luminescence de raies ou de bandes étroites, qu'on observe aussi bien lorsque ces lanthanides forment un composé pur que lorsqu'ils sont dilués dans une matrice ou en solution liquide. Par contre, les six éléments qui les entourent ne fournissent cette luminescence que comme impuretés et les quatre éléments restants peuvent donner des bandes larges de luminescence mais non des raies. Ces résultats sont résumés sur le schéma ci-dessous.

SCHEMA 1

[illegible]

- (1) Nombre d'électrons 4f
- (2) Pas de luminescences de raies
- (3) Luminescents seulement comme impuretés
- (4) Luminescents à l'état solide, en solution et comme impuretés

En ce qui concerne l'intensité de la fluorescence une symétrie analogue se manifeste : pour une excitation identique, le gadolinium (qui émet dans l'UV) est l'ion le plus intensément fluorescent, puis viennent l'euprapium et le terbium, ensuite le samarium et le dysprosium. Différents chercheurs ont essayé d'expliquer ce

dernier fait. Ainsi d'après DIEKE et HALL (3), lorsqu'on part du milieu du groupe des lanthanides et qu'on va vers les deux extrémités, on trouve que l'interaction des ions des lanthanides avec le réseau augmente, ce qui produit des durées de vie de la fluorescence plus courtes et proportionnellement une fluorescence plus faible.

WICKERSHEIM et LEFEVER (4) pensent en outre que cet effet est en partie associé à la grandeur du saut d'énergie entre les niveaux métastables et les niveaux les plus bas. Pour des ions tels que Eu^{3+} , Gd^{3+} et Tb^{3+} , cette différence d'énergie serait plus grande, donc plus difficile à franchir, et ces ions pourraient émettre même dans un environnement très perturbé. Par contre des lanthanides tels que Nd^{3+} , Er^{3+} pour lesquels le saut d'énergie serait plus faible, ne fluoresceraient que dans un environnement moins perturbé.

1. 1. 2. SPECTRE DE L'ION Ln^{3+} LIBRE.

L'état énergétique d'un atome est défini par la connaissance des trois nombres quantiques LSJ liés aux moments résultants obtenus par couplage des différents électrons de l'atome. Le plus souvent l'interaction entre spins (s) et moments orbitaux (l) est petite par rapport aux interactions des spins entre eux ou des orbitales entre elles, les moments cinétiques de spins possèdent alors une résultante $\vec{S}$ et les moments orbitaux une résultante $\vec{L}$. En l'absence de tout champ extérieur $\vec{L}$ et $\vec{S}$ se couplent pour donner naissance à une résultante $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ qui est le moment angulaire total. Le couplage est dit couplage L - S ou de Russel-Saunders.

A ces trois vecteurs correspondent trois nombres quantiques L S J :

- L est toujours un nombre entier : à $L = 0, 1, 2, 3...$ on fait correspondre respectivement les lettres S P D F...

- S peut être entier ou demi-entier, il en est de même pour J qui ne peut prendre que les valeurs $L + S$, $L + S - 1 \dots L - S$. Ce nombre $2S + 1$ des valeurs de J définit la multiplicité de la configuration.

Seuls les électrons 4f ($n = 4$, $l = 3$) interviennent dans les spectres optiques. Ils peuvent se coupler en donnant divers termes permis par le principe de Pauli.

Par exemple les termes de Eu^{3+} sont :

7F
 ${}^5(S, P, 3D, 2F, 3G, 2H, 2I, K, L)$
 ${}^3(6P, 5D, 9F, 7G, 9H, 6I, 6K, 3L, 3M, N, O)$
 ${}^1(4S, P, 6D, 4F, 8G, 4H, 7I, 3K, 4L, 2M, 2N, Q)$

Chaque terme est en général un multiplet, les niveaux individuels qui le forment sont caractérisés de plus par différentes valeurs de J correspondant au moment angulaire total.

Au terme 7F , en particulier correspondent sept niveaux :

7F_0 , 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 , 7F_4 , 7F_5 et 7F_6 .

Lorsque la configuration électronique est connue on peut connaître l'état fondamental d'un ion par les règles de Hund.

On a ainsi :

- pour l'ion Eu^{3+} , 6 électrons 4f, l'état fondamental est 7F_0 $L = 3$, $S = 3$, $J = L - S = 0$ et le multiplet direct.

- pour l'ion Tb^{3+} , 8 électrons 4f l'état fondamental est 7F_6 $L = 3$, $S = 3$, $J = L + S = 6$ et le multiplet inverse (l'ion Tb^{3+} possède 8 électrons 4f, il a les mêmes termes que l'ion Eu^{3+}

qui en possède 6 = 14 - 8).

A un ion Ln^{3+} qui n'est soumis ni à des interactions de la part d'autres ions, ni à un champ électrique ou magnétique externe, on peut faire correspondre un schéma des niveaux d'énergie dit "Schéma des niveaux de l'ion libre".

Nous allons cette fois encore donner un exemple relatif à l'ion Eu^{3+} puisque cet ion aura une place très importante dans la suite de ce travail.

C'est OFELT (5) qui le premier, en 1962, a établi, par le calcul, les schémas des niveaux d'énergie de l'ion libre Eu^{3+} . Cet auteur a utilisé pour ses calculs certains résultats expérimentaux de DESHAZER et DIEKE (6). Le schéma des niveaux est représenté figure 1. On constate que :

- a) le niveau fondamental est le niveau $7F_0$
- b) les niveaux $7F_0$ et $5D_0$ sont distants de 17 000 cm^{-1} environ.
- c) au-dessus du niveau $5D_3$ se trouve un groupe serré de niveaux comprenant : le niveau $5D_4$, les multiplets $5G$ et $5L$.
- d) au-dessus de ce groupe on trouve le multiplet $5H$ plutôt isolé, suivi d'un groupe complexe contenant les multiplets $5F$, $5I$, $5K$ et le premier triplet $3P$.

Le tableau 1 donne les valeurs numériques en cm^{-1} des énergies de ces différents niveaux.

TABLEAU 1

ENERGIE	TERME	ENERGIE	TERME	ENERGIE	TERME
0	$7F_0$	26600	$5G_3$	33871	$5F_2$
374	$7F_1$	26725	$5G_4$	33955	$5F_3$
1036	$7F_2$	26733	$5G_5$	34085	$5F_1$
1888	$7F_3$	26959	$5L_9$	34440	$5F_4$
2866	$7F_4$	27065	$5G_6$	34457	$3P_0$
3921	$7F_5$	27386	$5L_{10}$	34805	$5I_8$
5022	$7F_6$	27747	$5D_4$	34919	$5I_6$
17374	$5D_0$	30483	$5H_3$	34932	$5F_5$
18945	$5D_1$	30729	$5H_7$	34947	$5I_7$
21508	$5D_2$	30941	$5H_4$	35179	$5K_5$
24456	$5D_3$	30964	$5H_5$	37040	$3P_1$
24489	$5L_6$	31248	$5H_6$	37573	$5K_6$
25340	$5L_7$	33616	$5I_5$	38809	$5K_7$
26220	$5L_8$	33870	$5I_4$	39508	$5K_8$
26564	$5G_2$				

Les transitions qui donnent une émission de fluorescence dans le visible ont lieu entre les niveaux $5D$ et $7F$.

I. 1. 3. SPECTRE DE L'ION Ln^{3+} DANS UN CRISTAL.

Dans tout ce qui suit nous considérons un réseau statique dans lequel nous négligeons tous les effets de vibration.

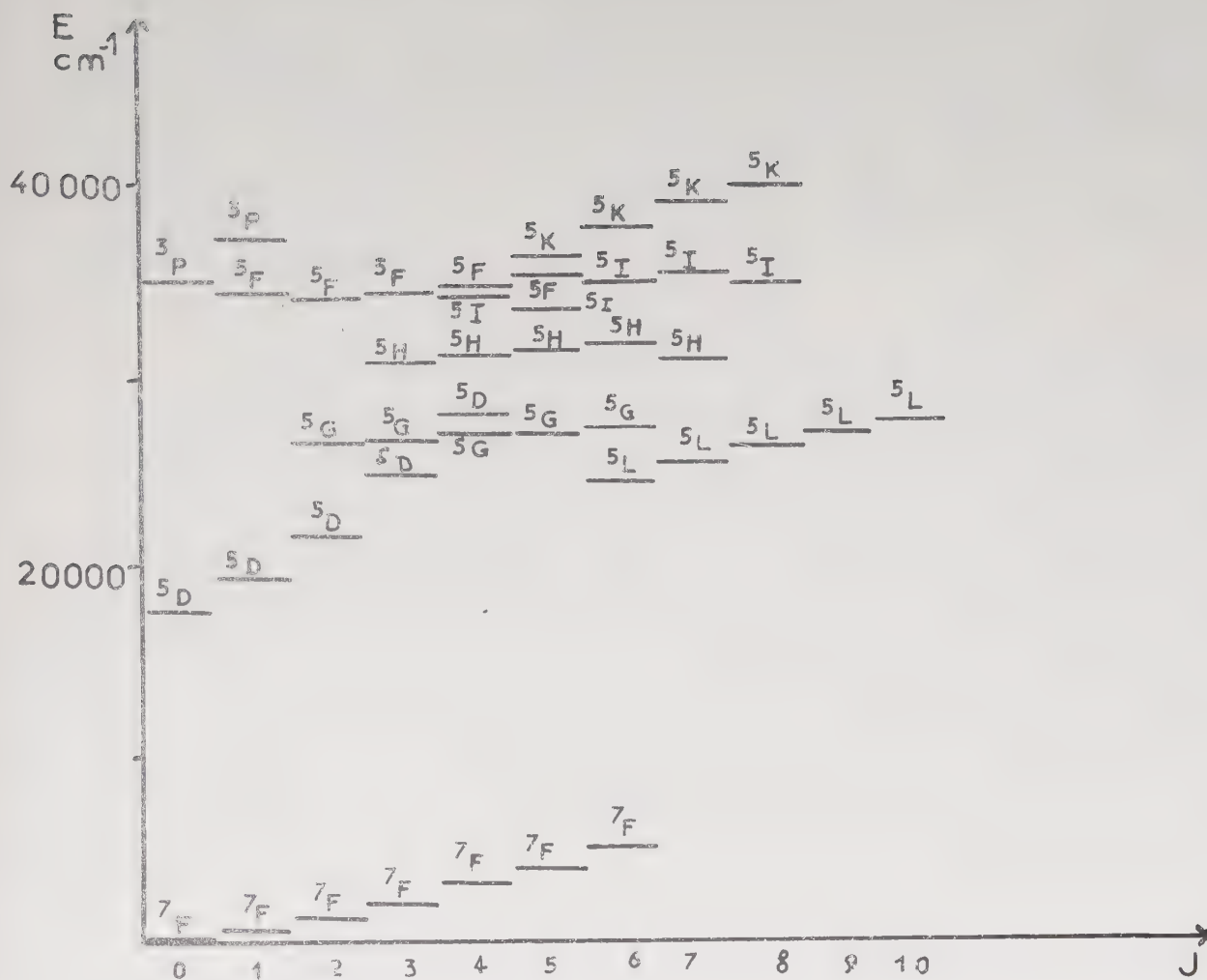


Fig.1

Niveaux d'énergie de Eu^{3+} libre

Lorsque dans un cristal les ions Ln^{3+} jouent le rôle d'activant, ils sont soumis de la part des ions qui les entourent à un champ électrique interne appelé champ cristallin. Ce champ produit une décomposition des niveaux énergétiques des ions analogue à celle que donne un champ électrique extérieur (effet Stark), sur les niveaux d'un atome. Cette décomposition des niveaux sous l'effet d'un champ interne, le champ cristallin, est par suite appelé "effet Stark interne".

La décomposition des niveaux se fait de façon différente suivant la symétrie du champ cristallin ; celle-ci en général n'est pas de révolution. Elle dépend de la symétrie cristalline autour de l'ion envisagé et peut se déduire des méthodes de la théorie des groupes de Bethe (2). Les groupes de points sont classés en quatre rubriques :

1) cubique

2) hexagonal et rhomboédrique

3) quadratique

4) orthorhombique et symétries plus basses c'est-à-dire monoclinique et triclinique.

Le tableau 2 précise en combien de sous-niveaux se décompose, suivant la symétrie du champ cristallin, un niveau caractérisé par le nombre quantique J .

TABLEAU 2

SYMETRIE				
J	Cubique	Hexagonale et rhomboédrique	Quadratique	Orthorhombique et symétries plus basses
0	1	1	1	1
1	1	2	2	3
2	2	3	4	5
3	3	5	5	7
4	4	6	7	9
1/2	1	1	1	1
3/2	1	2	2	2
5/2	2	3	3	3
7/2	3	4	4	4

On constate sur ce tableau que lorsque la symétrie du champ cristallin est élevée, le nombre de sous-niveaux est faible. Le nombre maximal de sous-niveaux en lesquels peut se décomposer un niveau de nombre quantique J est égal à $2J + 1$. Lorsque ce nombre $2J + 1$ est atteint, la dégénérescence est totalement levée sinon elle ne l'est que partiellement. Remarquons que dans le cas d'un nombre impair d'électrons (J demi-entier) la dégénérescence n'est jamais complètement levée, il reste toujours la dégénérescence de Kramers.

I. 2. METHODE DU CHAMP CRISTALLIN.

Le modèle du champ cristallin permet de comprendre en particulier les spectres optiques des ions des lanthanides. Il peut expliquer les différences qui existent entre les spectres d'un ion "libre" et ceux du même ion prisonnier d'une matrice cristalline.

Cette méthode est la suivante : on traite un système atomique en le considérant comme constitué d'un édifice central placé dans le champ produit par l'entourage. Le seul lien entre les deux portions du système étant de nature électrostatique, l'édifice central conserve la structure qu'il avait à l'état isolé. En particulier, le principe de Pauli ne s'applique pas entre les électrons du coeur et ceux de l'extérieur.

On détermine les énergies des niveaux électroniques par la méthode des perturbations. Le terme perturbateur représente le potentiel créé par l'entourage de l'ion. La forme de ce potentiel et son effet sur le système non perturbé sont donc caractéristiques de la symétrie du champ c'est-à-dire de la symétrie liée à la position de l'ion dans le cristal. L'utilisation simultanée de la méthode des perturbations et des propriétés de symétrie constitue le trait simplificateur essentiel de cette théorie.

I. 2. 1. GENERALITES (7)(8).

Notre but étant de calculer des niveaux d'énergie, nous avons été amenés à utiliser l'opérateur correspondant à l'énergie qui est l'opérateur hamiltonien.

L'hamiltonien de départ est le suivant :

$$H = H_{\text{conf}} + V_e + V_{\text{so}} + V_c \quad (\bar{1})$$

La signification des différents termes est la suivante :

- H_{conf} est l'énergie de configuration c'est-à-dire l'énergie correspondant à la distribution des électrons sur les différentes orbites possibles.

- V_e est l'interaction électrostatique entre les électrons

$$\left(\sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{r_{ij}} \right).$$

- V_{so} est le couplage spin orbite.

Ces trois premiers termes de H existent déjà dans le cas de l'ion libre et c'est par le quatrième V_c que l'on traduit approximativement l'action de l'entourage de l'ion considéré. V_c représente l'interaction des électrons optiques avec le champ cristallin, c'est-à-dire avec le champ électrique statique non uniforme causé par les charges voisines de l'ion étudié supposées immobiles.

Le premier terme de l'hamiltonien (1) est beaucoup plus grand que les autres : l'énergie qui sépare différentes configurations d'un même ion est souvent de l'ordre de 10^5 cm^{-1} (entre $4f^6$ et $4f^5-5d$ par exemple). Nous avons vu dans le cas de Eu^{3+} les différents termes possibles (en particulier 7F , 5D). L'interaction électrostatique introduit entre ces termes des différences d'énergie de l'ordre de $2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ce qui correspond à des transitions dans le domaine du visible (fig. 2a).

D'autre part le couplage spin-orbite décompose les multiplets et introduit des différences d'énergie de l'ordre de 10^3 cm^{-1} (par exemple 7F_0 et 7F_2) (fig. 2a)

Sur la figure 2, nous avons représenté le spectre de l'ion libre donné par Ofelt (5) ainsi que le spectre de Eu^{3+} dans l'oxyde de gadolinium (ce composé sera étudié dans le prochain chapitre). La figure 2b indique la position des centres de gravité des niveaux

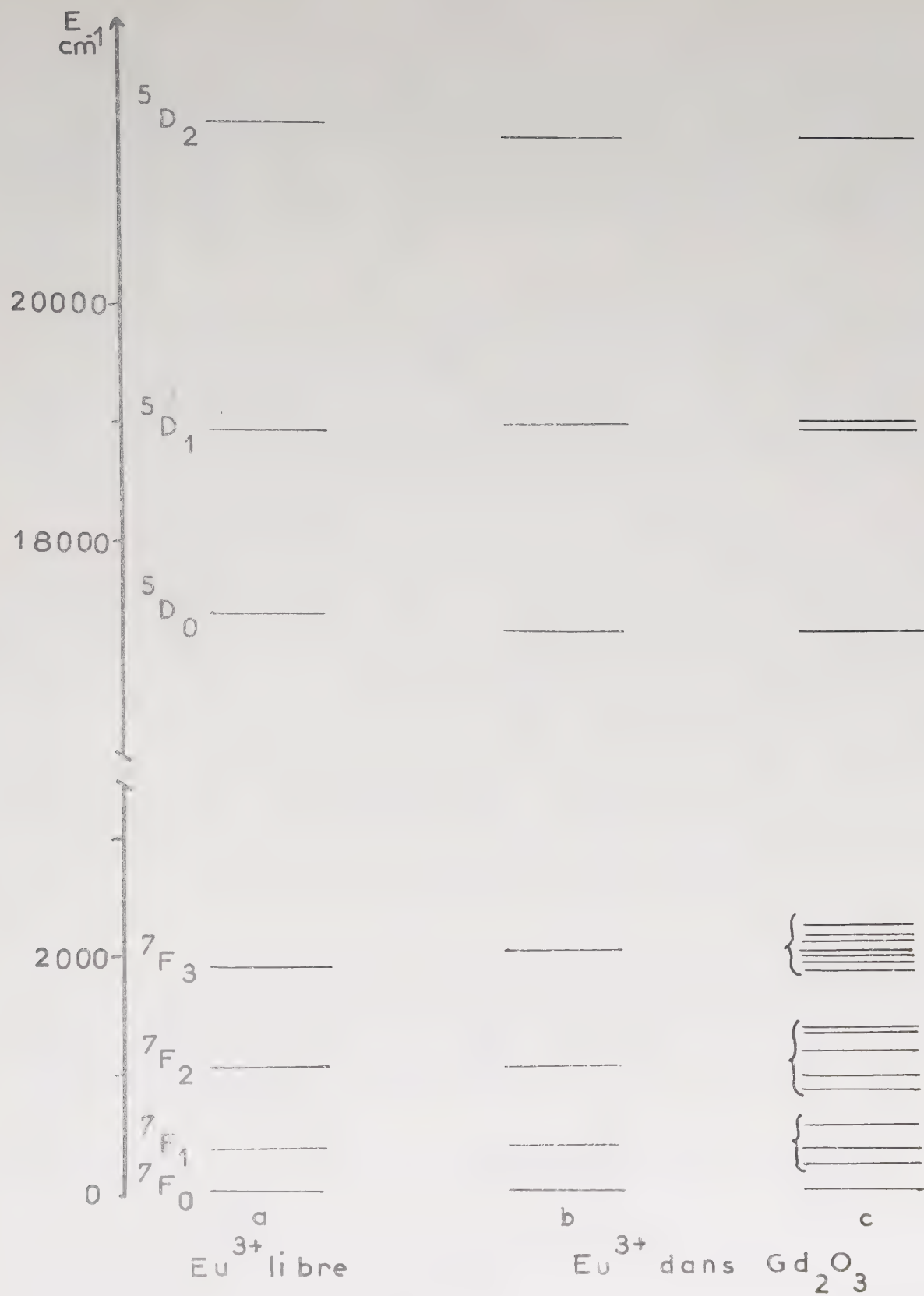


Fig.2 Niveaux d'énergie

correspondant à la décomposition représentée figure 2c. Nous voyons sur cette figure que le spectre de Eu^{3+} dans Gd_2O_3 ressemble beaucoup à celui de l'ion libre (comparer 2a et 2b). On retrouve les mêmes niveaux dans les deux cas avec de faibles déplacements (quelques centaines de cm^{-1} tout au plus).

Cependant nous constatons que les niveaux de la figure 2c sont tous décomposés en quelques sous-niveaux occupant un intervalle spectral de quelques 10^2 cm^{-1} . Lorsqu'on passe de l'ion Eu^{3+} libre à l'ion Eu^{3+} dans Gd_2O_3 , le déplacement et la décomposition sont attribuables au champ cristallin.

Dans le tableau 3 sont rassemblées les ordres de grandeur des termes de l'hamiltonien (1) en cm^{-1} , dans le cas des terres rares.

Tableau 3

$\left(\begin{array}{cccc} H_{\text{conf}} & : & V_e & : & V_{so} & : & V_c \end{array} \right)$
$\left(\begin{array}{cccc} 10^5 & : & 2 \cdot 10^4 & : & 10^3 & : & 10^2 \end{array} \right)$

On voit que le terme V_c est beaucoup plus petit que V_e et V_{so} . On peut donc prendre pour fonctions d'ondes de départ les fonctions propres Ψ_{SLJ} de l'ion libre et appliquer ensuite V_c comme une faible perturbation. On peut alors écrire :

$$H = H_1 + V_c \quad H_1 \text{ étant l'hamiltonien de l'ion libre.}$$

Puisque V_c est inférieur à V_{so} , c'est le moment angulaire total J qui s'oriente dans le champ du cristal et non le moment orbital qui reste couplé au spin, en un mot le couplage reste de type Russel-Saunders.

1. 2. 2. ACTION DU CHAMP CRISTALLIN.

Il est évident que le champ cristallin possède les mêmes éléments de symétrie que les charges électriques qui le créent.

Comme on le verra dans le chapitre II le site occupé par l'ion Eu^{3+} dans les différentes matrices étudiées est de faible symétrie ; celle-ci est orthorhombique et notée C_{2v} .

Si $V(r, \theta, \varphi)$ est le potentiel dont dérive le champ cristallin le terme V_c de l'hamiltonien s'écrit :

$$V_c = -e \sum_{k=1}^6 V(r_k, \theta_k, \varphi_k) \quad (\bar{2})$$

La sommation se fait sur les six électrons optiques 4f ; r_k , θ_k , φ_k sont les coordonnées sphériques du $k^{\text{ième}}$ électron 4f rapportées à un trièdre trirectangle de référence. $V(r, \theta, \varphi)$ étant un potentiel statique électrique il obéit à la loi de Laplace $\Delta V = 0$ et on peut décomposer V_c en harmoniques sphériques :

$$V_c = \sum_n \sum_{m=-n}^n \sum_k B_n^m a_k^n Y_n^m(\theta_k, \varphi_k) \quad (\bar{3})$$

B_n^m sont des constantes dépendant de la position des atomes voisins de l'ion étudié.

Y_n^m est la $m^{\text{ième}}$ composante de l'harmonique sphérique d'ordre n .

On se limitera à l'étude de la seule configuration $4f^6$; on peut montrer qu'à l'intérieur de cette configuration les éléments de matrice Y_n^m sont nuls sauf si n est pair et inférieur ou égal à 6. D'autre part, les valeurs de n et m sont limitées par des considérations de symétrie. Il faut en effet que V_c reste invariant par action des éléments de la symétrie considérée.

Dans le cadre de la symétrie C_{2v} , les éléments Y_n^m non nuls sont ceux pour lesquels $n = 0, 2, 4, 6$ (m variant de $-n$ à $+n$). Les conditions imposées aux constantes B_n^m sont $n = 0, 2, 4, 6$ $m > 0$ variant donc de 0 à n .

Le potentiel correspondant à la symétrie C_{2v} peut donc s'écrire

$$\begin{aligned} (7) \quad V_c = \sum_{k=1}^6 & \left[B_0^0 Y_0^0 + B_2^0 r_k^2 Y_2^0 + B_2^2 r_k^2 (Y_2^2 + Y_2^{-2}) \right. \\ & + B_4^0 r_k^4 Y_4^0 + B_4^2 r_k^4 (Y_4^2 + Y_4^{-2}) + B_4^4 r_k^4 (Y_4^4 + Y_4^{-4}) \\ & \left. + B_6^0 r_k^6 Y_6^0 + B_6^2 r_k^6 (Y_6^2 + Y_6^{-2}) + B_6^4 r_k^6 (Y_6^4 + Y_6^{-4}) + B_6^6 r_k^6 (Y_6^6 + Y_6^{-6}) \right] \end{aligned}$$

Etant entendu que Y_n^m représente $Y_n^m(\theta_k, \varphi_k)$.

Le nombre de paramètres B_n^m qui caractérisent V_c pour des électrons f dans un champ de symétrie C_{2v} est donc de 10 et peut se réduire à 9 ; en effet, le terme en $B_0^0 Y_0^0$ se borne à déplacer d'une même quantité tous les niveaux de la configuration $4f^6$ et peut être omis.

Dans le tableau 4 sont rassemblées les diverses harmoniques sphériques qui seront utilisées (la sommation est faite sur les coordonnées de tous les électrons).

Les termes de V_c en Y_n^0 conduisent à la décomposition de niveaux possédant un nombre quantique J_z donné, tandis que les termes Y_n^m mélangent des états pour lesquels $J_z - J_z^0 = m$; J et J_z ne sont plus alors de bons nombres quantiques c'est-à-dire que seuls, ils ne peuvent plus caractériser l'état résultant. C'est pourquoi Hellwege (9) a introduit un nouveau nombre quantique ou nombre quantique cristallographique μ , qui est associé à la symétrie de site.

de l'ion étudié dans le cristal. Le formalisme des nombres quantiques cristallographiques est une autre façon d'exprimer les propriétés de la théorie des groupes. A chaque valeur de μ correspond une des représentations irréductibles du groupe C_{2v} .

TABEAU 4

$$\sum r^2 Y_2^0 = \sum (3z^2 - r^2)$$

$$\sum r^2 (Y_2^2 + Y_2^{-2}) = \sum (x^2 - y^2)$$

$$\sum r^4 Y_4^0 = \sum (35z^4 - 30r^2 z^2 + 3r^4)$$

$$\sum r^4 (Y_4^2 + Y_4^{-2}) = \sum (7z^2 - r^2)(x^2 - y^2)$$

$$\sum r^4 (Y_4^4 + Y_4^{-4}) = \sum (x^4 + y^4 - 6x^2 y^2)$$

$$\sum r^6 Y_6^0 = \sum (231z^6 - 315r^2 z^4 + 105r^4 z^2 - 5r^6)$$

$$\sum r^6 (Y_6^2 + Y_6^{-2}) = \sum (33z^4 - 18r^2 z^2 + r^4)(x^2 - y^2)$$

$$\sum r^6 (Y_6^4 + Y_6^{-4}) = \sum (11z^2 - r^2)(x^4 + y^4 - 6x^2 y^2)$$

$$\sum r^6 (Y_6^6 + Y_6^{-6}) = \sum (x^6 - 15x^4 y^2 + 15x^2 y^4 - y^6)$$

Ces nombres μ peuvent être utilisés pour classer les niveaux d'énergie même lorsque J et J_z cessent d'être de bons nombres quantiques. Il ne peut y avoir interaction entre états possédant des nombres quantiques cristallographiques différents. Dans le cas de la symétrie C_{2v} à chaque sous-niveau correspond un nombre μ comme le montre le tableau 5.

Si la valeur de μ est unique ($\mu = 0$) le niveau n'est pas dégénéré ; par contre, si elle est double ($\mu = \pm 1$) le niveau sera

deux fois dégénéré. Cette dégénérescence est liée à l'invariance du problème par renversement du temps.

TABLEAU 5

$\mu = 0$				$\mu = \pm 1$				NOMBRE DE NIVEAUX
J	J_z			J	J_z			
0								0
1		0		- 1		+ 1		3
2	- 2	0	+ 2	- 1		+ 1		5
3	- 2	0	+ 2	- 3	- 1	+ 1	+ 3	7

Les calculs conduisent à des matrices d'ordre généralement élevé qu'il faudra diagonaliser. Néanmoins on peut obtenir des résultats relativement précis par un simple calcul de perturbations du premier ordre. (Il s'agit évidemment de perturbation d'un niveau dégénéré).

Comme V_c ($\sim 100 \text{ cm}^{-1}$) est plus petit que la séparation entre les niveaux propres de l'ion libre il suffit de calculer les éléments de matrices de V_c à l'intérieur de chacun de ces niveaux Ψ_{SLJ} de l'ion libre. On trouvera ainsi les positions des sous-niveaux d'un niveau considéré par rapport à leur centre de gravité.

Rappelons brièvement les calculs à effectuer dans notre cas pour appliquer la méthode des perturbations. Il faut, en premier lieu, calculer des éléments de matrice, c'est-à-dire des éléments tels que

$$H_{J_z', J_z} = \langle \Psi_{SLJ J_z'} | V_c | \Psi_{SLJ J_z} \rangle$$

Les valeurs des énergies W sont obtenues en égalant à zéro le déterminant associé à la matrice constituée par ces éléments (En supposant les fonctions $\Psi_{SLJJ_z}, \Psi_{SLJJ_z}$ orthogonales et normées).

$$\begin{vmatrix} (H_{J_z J_z} - W) & \dots & H_{J_z J_z} \\ \vdots & & \vdots \\ H_{J_z J_z} & \dots & (H_{J_z J_z} - W) \end{vmatrix} = 0$$

On obtient une équation du $n^{\text{ième}}$ degré, chacune des racines donnant l'énergie d'un sous niveau (en fait les racines sont les valeurs propres de la matrice). Pour trouver ces éléments de matrice il est plus rapide d'utiliser la technique des opérateurs équivalents due à Stevens (10) que nous allons définir dans le paragraphe suivant.

1. 2. 3. METHODE DES OPERATEURS EQUIVALENTS.

A l'intérieur d'une multiplicité d'états Ψ_{SLJ} pour lesquels J est constant, les éléments de matrices des $\sum r^n \gamma_n^m$ sont proportionnels à ceux de certains opérateurs équivalents construits à partir des composantes de J : J_x, J_y, J_z .

Pour effectuer les transformations, la principale difficulté réside dans le fait que si x, y, z commutent il n'en est pas de même pour J_x, J_y, J_z . Il faut, dans le remplacement, prendre toutes les combinaisons possibles et diviser par leur nombre. Par exemple le produit $x \cdot y$ sera remplacé par $\frac{1}{2}(J_x J_y + J_y J_x)$. On donne dans le tableau 6 les différents opérateurs équivalents O_n^m qui seront utilisés (11).

Dans ce tableau $\langle r^n \rangle$ représente la valeur moyenne du rayon pour une fonction d'onde monoélectronique 4f. $\alpha\beta\gamma$ sont des constantes appelées : constantes des opérateurs équivalents ($J_+ = J_x + i J_y$; $J_- = J_x - i J_y$).

TABLEAU 6

$$\sum (3z^2 - r^2) = \alpha \langle r^2 \rangle [3J_z^2 - J(J+1)] = \alpha \langle r^2 \rangle \quad 0_2^0$$

$$\sum (x^2 - y^2) = \alpha \langle r^2 \rangle \frac{1}{2} [J_+^2 + J_-^2] = \alpha \langle r^2 \rangle \quad 0_2^2$$

$$\begin{aligned} \sum (35z^4 - 30r^2z^2 + 3r^4) &= \beta \langle r^4 \rangle [35J_z^4 - (30J(J+1) - 25)J_z^2 - 6J(J+1) + 3J^2(J+1)^2] \\ &= \beta \langle r^4 \rangle \quad 0_4^0 \end{aligned}$$

$$\sum (7z^2 - r^2)(x^2 - y^2) = \beta \langle r^4 \rangle \frac{1}{4} \left\{ [7J_z^2 - J(J+1) - 5] \cdot (J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 - J_-^2) \cdot [7J_z^2 - J(J+1) - 5] \right\} = \beta \langle r^4 \rangle \quad 0_4^2$$

$$\sum (x^4 + y^4 - 6x^2y^2) = \beta \langle r^4 \rangle \frac{1}{2} (J_+^4 + J_-^4) = \beta \langle r^4 \rangle \quad 0_4^4$$

$$\begin{aligned} \sum (231z^6 - 315r^2z^4 + 105r^4z^2 - 5r^6) &= \gamma \langle r^6 \rangle [231J_z^6 - 105[3J(J+1) - 7]J_z^4 \\ &+ [105J^2(J+1)^2 - 525J(J+1) + 294]J_z^2 - 5J^3(J+1)^3 + 40J^2(J+1)^2 - 60J(J+1)] = \gamma \langle r^6 \rangle \quad 0_6^0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum (33z^4 - 18r^2z^2 + r^4)(x^2 - y^2) &= \gamma \langle r^6 \rangle \frac{1}{4} \left\{ [33J_z^4 - \{18J(J+1) + 123\}J_z^2 + J^2(J+1)^2 \right. \\ &+ 10J(J+1) + 102] \cdot (J_+^2 + J_-^2) + (J_+^2 - J_-^2) \cdot [33J_z^2 - \{18J(J+1) + 123\}J_z^2 \\ &+ J^2(J+1)^2 + 10J(J+1) + 102] \left. \right\} = \gamma \langle r^6 \rangle \quad 0_6^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum (11z^2 - r^2)(x^4 + y^4 - 6x^2y^2) &= \gamma \langle r^6 \rangle \frac{1}{4} \left\{ [11J_z^2 - J(J+1) - 38] \cdot (J_+^4 + J_-^4) \right. \\ &+ (J_+^4 - J_-^4) \cdot [11J_z^2 - J(J+1) - 38] \left. \right\} = \gamma \langle r^6 \rangle \quad 0_6^4 \end{aligned}$$

$$\sum (x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 - y^6) = \gamma \langle r^6 \rangle \frac{1}{2} (J_+^6 + J_-^6) = \gamma \langle r^6 \rangle \quad 0_6^6$$

Le terme V_c de l'hamiltonien peut alors s'écrire :

$$(5) \quad V_c = \alpha \left[B_2^0 \langle r^2 \rangle O_2^0 + B_2^2 \langle r^2 \rangle O_2^2 \right] + \beta \left[B_4^0 \langle r^4 \rangle O_4^0 + B_4^2 \langle r^4 \rangle O_4^2 + B_4^4 \langle r^4 \rangle O_4^4 \right] + \gamma \left[B_6^0 \langle r^6 \rangle O_6^0 + B_6^2 \langle r^6 \rangle O_6^2 + B_6^4 \langle r^6 \rangle O_6^4 + B_6^6 \langle r^6 \rangle O_6^6 \right]$$

Il faut tabuler les différents opérateurs O_n^m pour les différentes valeurs de J et de J_z .

Rappelons que les opérateurs O_n^0 tels que $O_2^0, O_4^0, \dots$ conduisent à la décomposition de niveaux possédant le même J_z , soit à des éléments de matrice de la forme :

$$H_{J_z, J_z} = \langle \psi_{SLJJ_z} | C O_n^0 | \psi_{SLJJ_z} \rangle$$

(Dans la constante C interviennent les valeurs de $\alpha, \beta, \gamma, B_2^0, B_4^0, \dots$ et $\langle r^2 \rangle, \langle r^4 \rangle, \dots$).

Pour tabuler ces opérateurs il suffit de remplacer dans les formules du tableau 6 les lettres J et J_z par leurs valeurs. Ces opérateurs O_n^0 ont été tabulés par Stevens (10).

Donnons un exemple. Soit à calculer l'élément de matrice :

$$H_{1,1} = \langle \psi_{3,3,1,1} | \alpha B_2^0 \langle r^2 \rangle O_2^0 | \psi_{3,3,1,1} \rangle$$

on peut encore écrire :

$$H_{1,1} = \langle \psi_{7F_{1,1}} | \alpha B_2^0 \langle r^2 \rangle | \psi_{7F_{1,1}} \rangle$$

La valeur de O_2^0 pour $J = 1, J_z = 1$ est de 1

$$H_{1,1} = \langle \psi_{7F_{1,1}} | \alpha B_2^0 \langle r^2 \rangle | \psi_{7F_{1,1}} \rangle$$

$$= \alpha B_2^0 \langle r^2 \rangle \langle \psi_{7F_{1,1}} | \psi_{7F_{1,1}} \rangle$$

Comme on a supposé les fonctions ψ_{SLJJ_z} normées

$$\langle \psi_{7F_{1,1}} | \psi_{7F_{1,1}} \rangle = 1$$

On en déduit la valeur de $H_{1,1}$

$$H_{1,1} = \alpha B_2^0 \langle r^2 \rangle$$

Par contre les opérateurs O_n^m mélangent les états pour lesquels les valeurs de J_z sont différentes ($|J_z - J_z'| = m$). Dans ce cas l'élément de matrice s'écrit :

$$H_{J_z+m, J_z} = \langle \psi_{SLJJ_z+m} | O_n^m | \psi_{SLJJ_z} \rangle$$

Pour tabuler ces opérateurs il faut utiliser la formule donnée par Condon et Shortley (12) :

$$\sqrt{\frac{(J \pm J_z + m)!}{(J \mp J_z - m)!} \times \frac{(J \mp J_z)!}{(J \pm J_z)!}} \psi_{SLJ(J_z \pm m)} = (J_x \pm i J_y)^m \psi_{SLJJ_z}$$

Nous avons tabulé tous les opérateurs O_n^m sauf O_6^6 tabulé dans l'article de Elliott et Stevens (13). Soit par exemple à calculer :

$$H_{-1,+1} = \langle \psi_{7F_{2,-1}} | \alpha B_2^2 \langle r^2 \rangle O_2^2 | \psi_{7F_{2,1}} \rangle \quad (m=2, J_z+m=-1, J_z=1)$$

La valeur de O_2^2 (pour $J=2$ et les valeurs -1 et 1 de J_z) est égale à 3, c'est-à-dire :

$$O_2^2 \psi_{7F_{2,1}} = 3 \psi_{7F_{2,-1}}$$

On peut donc écrire :

$$\begin{aligned}
 H_{-1,+1} &= \langle \psi_{7F_2,-1} | \alpha B_2^2 \langle r^2 \rangle | \psi_{7F_2,-1} \rangle \\
 &= 3\alpha B_2^2 \langle r^2 \rangle \langle \psi_{7F_2,-1} | \psi_{7F_2,-1} \rangle \\
 &= 3\alpha B_2^2 \langle r^2 \rangle
 \end{aligned}$$

Il reste à déterminer les constantes $\alpha \beta \gamma$.

Nous les avons prises dans l'article de JUDD (14). Ces valeurs pour les niveaux $7F_0$, $7F_1$, $7F_2$, $7F_3$ et $7F_4$ sont indiquées dans le tableau 7.

TABLEAU 7

NIVEAU	α	β	γ
$7F_0$	0	0	0
$7F_1$	-1/5	0	0
$7F_2$	-11/315	-2/189	0
$7F_3$	-1/135	1/33.45	-2/27.429
$7F_4$	1/385	23/15.33.77	2/77.429

Dans l'équation (5) donnant le champ cristallin il ne reste alors comme inconnues que $B_n^m \langle r^n \rangle$. Ces deux quantités interviennent toujours par leur produit, ce produit est désigné par A_n^m et est appelé "paramètre du champ cristallin".

Le problème consiste, pour chaque cas particulier, à déterminer ces paramètres et à les traiter comme des coefficients ajustables aux données expérimentales de façon à avoir le meilleur accord entre le calcul et l'observation.

Pratiquement, on procède de la façon suivante : les premiers calculs sont effectués sur 7F_1 et donnent A_2^0 et A_2^2 . Pour 7F_2 on utilise ces deux paramètres et on calcule A_4^0 , A_4^2 et A_4^4 . Ces cinq constantes permettent de fixer les composantes Stark de 7F_2 . On calcule ensuite A_6^0 , A_6^2 , A_6^4 et A_6^6 ; avec ces quatre paramètres et les cinq précédents, on détermine une première décomposition de 7F_3 . La première série de calcul ne donne pas, en général, un accord très bon. On ajuste alors les 9 paramètres par tâtonnement, de façon à ce que l'accord soit le meilleur possible pour l'ensemble des niveaux 7F_1 , 7F_2 et 7F_3 .

C'est ce calcul que nous nous proposons de faire pour chacun des composés étudiés.

CHAPITRE II

PROPRIETES OPTIQUES DES OXYDES Gd_2O_3 , Y_2O_3 , Lu_2O_3 ACTIVES PAR L'EUROPIUM TRIVALENT

II. 1. TRAVAUX ANTERIEURS.

L'ion Eu^{3+} confère à certains composés une émission rouge lorsqu'on les irradie par le rayonnement ultra-violet ou les rayons cathodiques. Dès 1909 URBAIN (15) a signalé la cathodoluminescence de Gd_2O_3 et Y_2O_3 dopés à l'euporium. L'intérêt industriel de ces composés ne s'est révélé que récemment, ces phosphors ont été étudiés en vue d'application dans la télévision en couleurs ou dans la production de faisceaux lasers.

En 1963, CHANG (16) a envisagé la possibilité d'utiliser $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ en vue de l'effet laser.

Les travaux de Wickersheim et Lefever (4) ont porté sur toute une série d'oxydes isomorphes de Y_2O_3 , en particulier Gd_2O_3 . AXE et WELLER (17) ont étudié le transfert d'énergie entre Eu^{3+} et d'autres lanthanides dans l'oxyde d'yttrium.

Dans un premier article paru en 1964, ROPP (18) a décrit les propriétés spectrales des oxydes de terre rare La_2O_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 activés par différents lanthanides en particulier l'euporium.

CHANG et GRUBER (19) ont approfondi l'étude amorcée en 1963. Ils ont effectué les spectres d'absorption et d'émission et ont ainsi pu attribuer à chaque raie d'émission, la transition correspondante.

D'autre part BRIL et VANMAKER (20, 21) ont étudié plus particulièrement l'oxyde de gadolinium mais surtout dans un but industriel.

Le dernier article de ROPP (22) est consacré à la luminescence du système ternaire $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$.

Il nous a semblé intéressant de compléter ces travaux. Nous avons, d'une part continué l'étude de $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ mais d'un point de vue plus théorique et, d'autre part, entrepris l'étude d'un autre oxyde de terre rare l'oxyde de lutétium (activé par l'euporium trivalent) qui n'avait fait l'objet d'aucune recherche (23).

Nous pourrons ainsi comparer la fluorescence de l'ion Eu^{3+} dans trois oxydes de terre rare cubiques isotypes et voir la variation correspondante des paramètres de champ cristallin.

II. 2. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE COMPAREE DE CES TROIS OXYDES.

Rappelons tout d'abord que par suite de son analogie de propriétés chimiques et de sa présence fréquente dans les mêmes minerais, l'yttrium de numéro atomique 39 est souvent groupé avec les lanthanides, il a même donné son nom à une subdivision des terres rares : les terres yttriques (du n° 63 au n° 71).

Ces trois oxydes de terre rare, Gd_2O_3 , Y_2O_3 , Lu_2O_3 ainsi que Eu_2O_3 possèdent une structure cubique. Ils ont la structure de l'oxyde $\beta\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (24) fig. 3. Le nombre de coordination du cation est 6. La structure est du type fluorine mais déficitaire en oxygène. Chaque ion Ln^{3+} est entouré non de 8 oxygènes placés aux sommets d'un cube mais seulement de 6. Il y a donc des lacunes d'oxygène qui occupent par rapport au lanthanide soit 2 sommets opposés du cube (site Ln_I) soit 2 sommets opposés d'une face du cube (site Ln_{II}). Les ions Ln^{3+} se répartissent en effet, 1/4 en position I et 3/4 en position II.

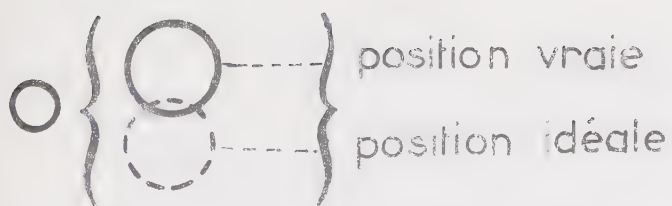
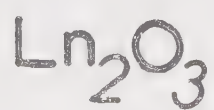
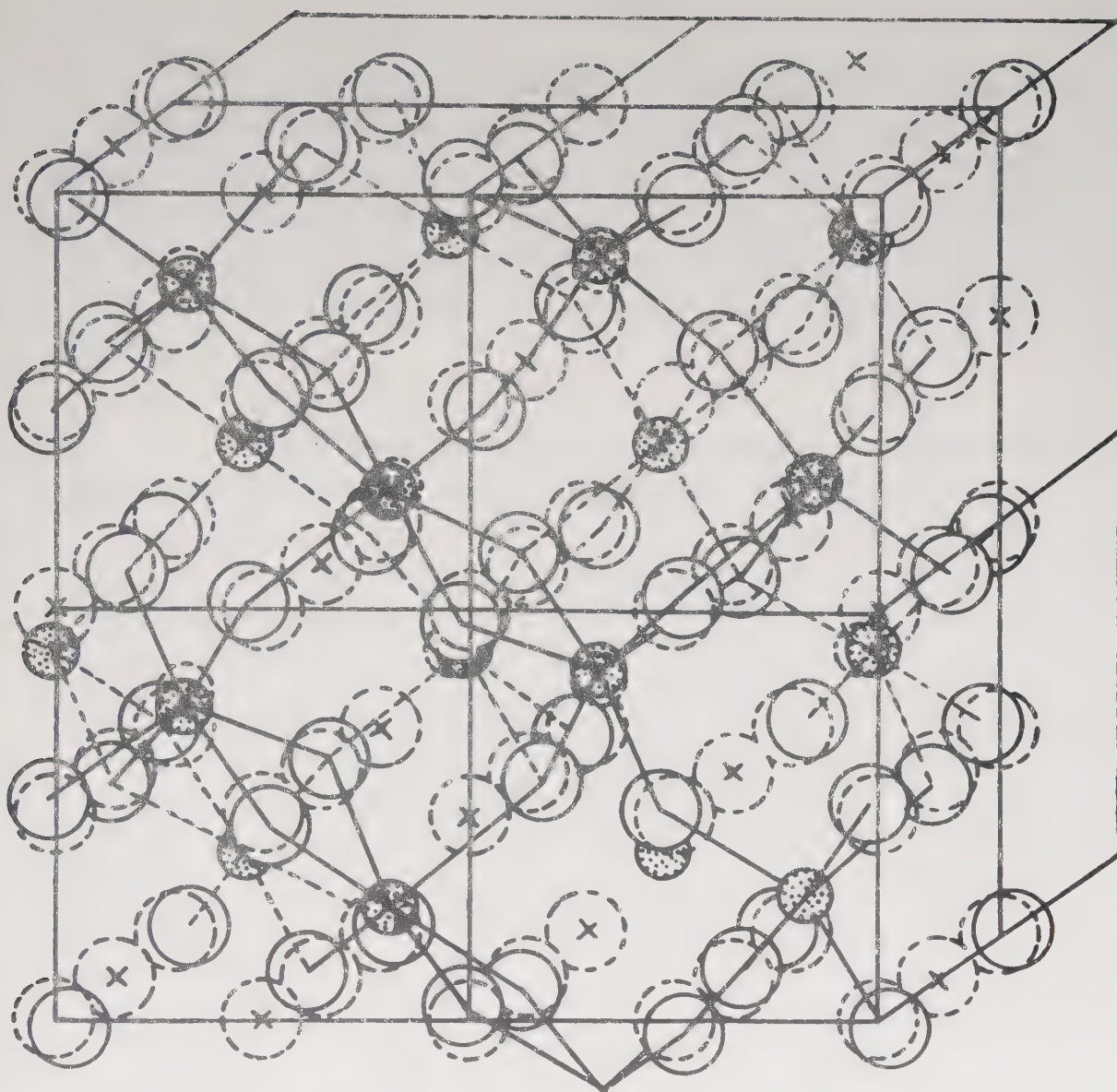


fig: 3

La régularité géométrique des sites vacants fait que la maille cubique est une maille multiple dont l'arête est deux fois plus longue que celle de la maille fluorine. L'existence de ces vides provoque une déformation de la structure. Les ions Ln_I restent en place tandis que les ions Ln_{II} sont déplacés dans les directions telles que $[1, 0, 0]$ et les oxygènes dans les directions telles que $[1, 2, 1]$.

Le tableau 8 donne le paramètre a_0 des produits étudiés, ainsi que le rayon d'ion r du cation.

TABEAU 8

PRODUIT	a_0 Å	r Å
Eu_2O_3	10,84	1,13
Gd_2O_3	10,79	1,11
Y_2O_3	10,60	1,06
Lu_2O_3	10,37	0,99

Nous voyons que le paramètre a_0 décroît depuis Eu_2O_3 jusqu'à Lu_2O_3 , cette variation est analogue à celle des rayons ioniques (donnés par Goldschmidt).

Les oxydes étudiés seront classés suivant cet ordre.

Reprenons la structure pour étudier la symétrie des sites occupés par les ions Ln_I et Ln_{II} . Dans le premier cas l'ion Ln_I est dans une position décrite par la symétrie rhomboédrique S_6 qui possède un centre d'inversion, dans le deuxième cas Ln_{II} occupe un site orthorhombique noté C_{2v} (25). Il existe donc trois sites C_{2v} pour 1 site S_6 .

Dans ces deux symétries les règles de sélection des transitions de fluorescence sont différentes. Pour un ion dans un site S_6 les transitions dipolaires électriques sont interdites par la règle de parité de LAPORTE (présence d'un centre d'inversion) tandis que les dipolaires magnétiques beaucoup plus faibles sont permises. Pour un ion occupant un site C_{2v} les transitions des deux types sont permises.

Rappelons que la transition $0 \leftrightarrow 0$ est interdite quel qu'en soit le type. Néanmoins BLASS et PRIL (26) ont montré que l'on peut l'observer en tant que dipôle électrique lorsque la symétrie du site est du type C_s , C_n ou C_{nv} . On devrait donc observer cette raie $0 \leftrightarrow 0$ (soit pour $\text{Eu}^{3+} \quad {}^5D_0 \leftrightarrow {}^7F_0$) seulement dans le cas de la symétrie C_{2v} .

De cette étude de la structure on peut déjà se rendre compte que les raies provenant de C_{2v} seront plus intenses que celles dues à S_6 . En effet, le nombre des sites C_{2v} est trois fois plus grand et, d'autre part, dans cette symétrie les transitions qui sont permises le sont à la fois en tant que dipolaires magnétiques et dipolaires électriques, on sait que ces dernières donnent les émissions les plus intenses. On verra par là suite que ce fait est bien vérifié expérimentalement.

II. 3. ETUDE OPTIQUE.

II. 3. 1. SPECTRES D'ABSORPTION OU DE REFLEXION DIFFUSE.

Dans la série des oxydes de terre rare, seuls La_2O_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 et Lu_2O_3 donnent des matrices activées par des lanthanides en particulier par l'euporium. Il y a une corrélation entre la possibilité d'activation, la configuration électronique et la couleur. D'après le tableau 9 donné par ROPP (18) et que nous avons complété, on constate que dans les matrices activables, il n'y a pas d'électron non apparié et la couleur est blanche c'est-à-dire qu'on n'observe

aucune absorption dans la région visible. C'est ce que l'on doit attendre car la présence d'électrons non appariés implique celle de niveaux d'énergie assez bas et on peut alors observer une absorption dans le visible. Par contre, les cations possédant une couche ou une sous-couche d'électrons complète ont une très forte énergie d'ionisation et il n'y a pas de niveaux de faible énergie.

TABEAU 9

MATRICES	ACTIVATION OBTENUE	CONFIGURATION ELECTRONIQUE DE L'ION Ln^{3+}	NOMBRE D'ELECTRONS APPARIES	COULEUR
Y_2O_3	x	$4f^0 4s^2 4p^6$	0	Blanche
La_2O_3	x	$4f^0 5s^2 5p^6$	0	Blanche
Ce_2O_3		$4f^1 5s^2 5p^6$	1	Blanche
Pr_2O_3		$4f^2$ " "	2	Verte
Nd_2O_3		$4f^3$ " "	3	Bleue
Sm_2O_3		$4f^5$ " "	5	Crème
Eu_2O_3		$4f^6$ " "	6	Crème
Gd_2O_3	x	$4f^7$ " "	7	Blanche
Tb_4O_7		$4f^8$ " "	6	Noire
Dy_2O_3		$4f^9$ " "	5	Crème
HO_2O_3		$4f^{10}$ " "	4	Rose
Er_2O_3		$4f^{11}$ " "	3	Rose
Tm_2O_3		$4f^{12}$ " "	2	Verte
Yb_2O_3		$4f^{13}$ " "	1	Blanche
Lu_2O_3	x	$4f^{14}$ " "	0	Blanche

Cette étude est relative aux oxydes Gd_2O_3 , Y_2O_3 et Lu_2O_3 . On voit d'après le tableau 9 que La_2O_3 est aussi activable mais il n'a pas été retenu car sa structure est différente de celle des trois autres (rhomboédrique). Les produits ont été activés par 5 moles % de Eu^{3+} ; cette teneur donne la luminescence optimale.

- Gd_2O_3 . Le spectre de réflexion diffuse relatif à Gd_2O_3 est celui donné par BRIL et VANMAKER (20) (figure 4).

Sur la large bande d'absorption on observe deux pics situés vers 2700 et 2800 Å qui sont caractéristiques de l'ion Gd^{3+} .

- Y_2O_3 . Le spectre d'absorption pris dans l'article de CHANG (16) est reporté sur les figures 5a et 5b. On observe une bande d'absorption large et intense entre 2200 et 2700 Å, ainsi que des raies fines qui proviennent de transitions à l'intérieur de la couche 4f.

- Lu_2O_3 . Le spectre de réflexion diffuse a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur Lerès, type T₂D, muni d'une source à hydrogène qui donne un flux à peu près constant entre 2050 et 5000 Å. L'appareil a été utilisé en montage "Diffusion". Sur la position "différentiel", la lumière diffusée par le phosphor est comparée pour chaque longueur d'onde à celle qui est diffusée par une pastille de magnésie, dont le facteur de réflexion diffuse est peu différent de l'unité. On obtient donc directement les courbes représentant la variation du facteur spectral de réflexion diffuse ρ de la poudre fluorescente par rapport à l'étalon de référence.

Ce spectre est représenté sur la figure 6. L'absorption est pratiquement totale au dessous de 2500 Å. On observe, en outre, une bande plus faible vers 3000 Å.

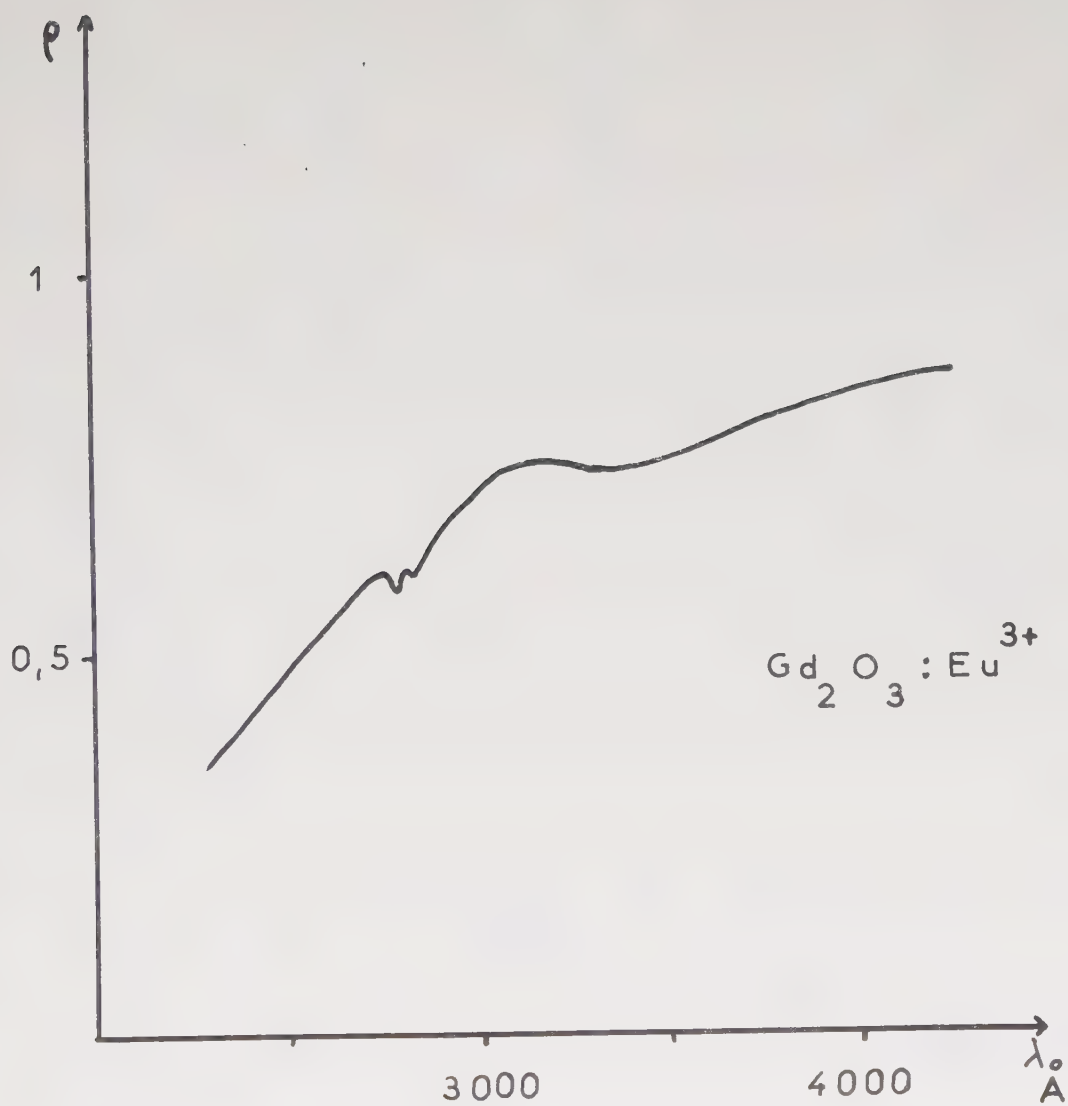


Fig.4

Spectre de Réflection Diffuse

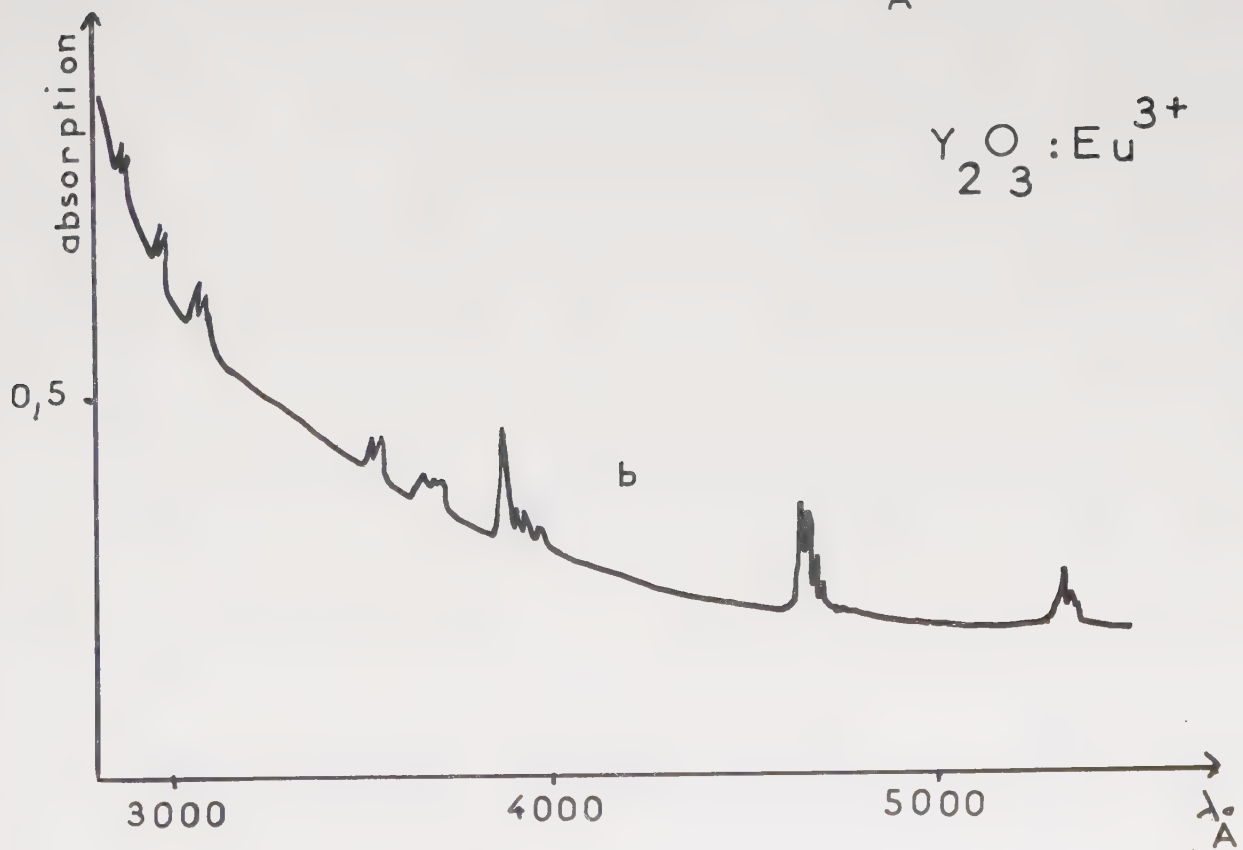
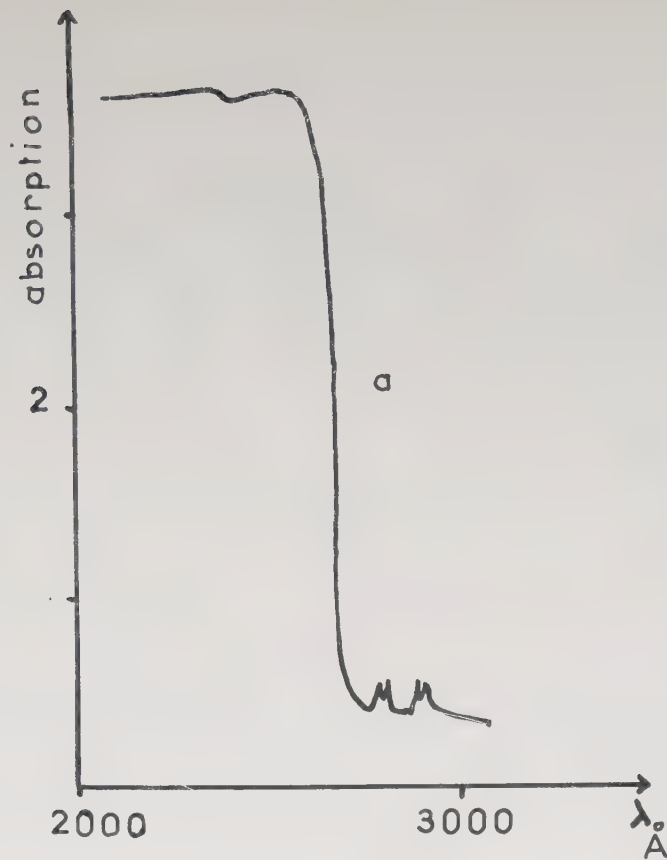


Fig.5 Spectres d'absorption

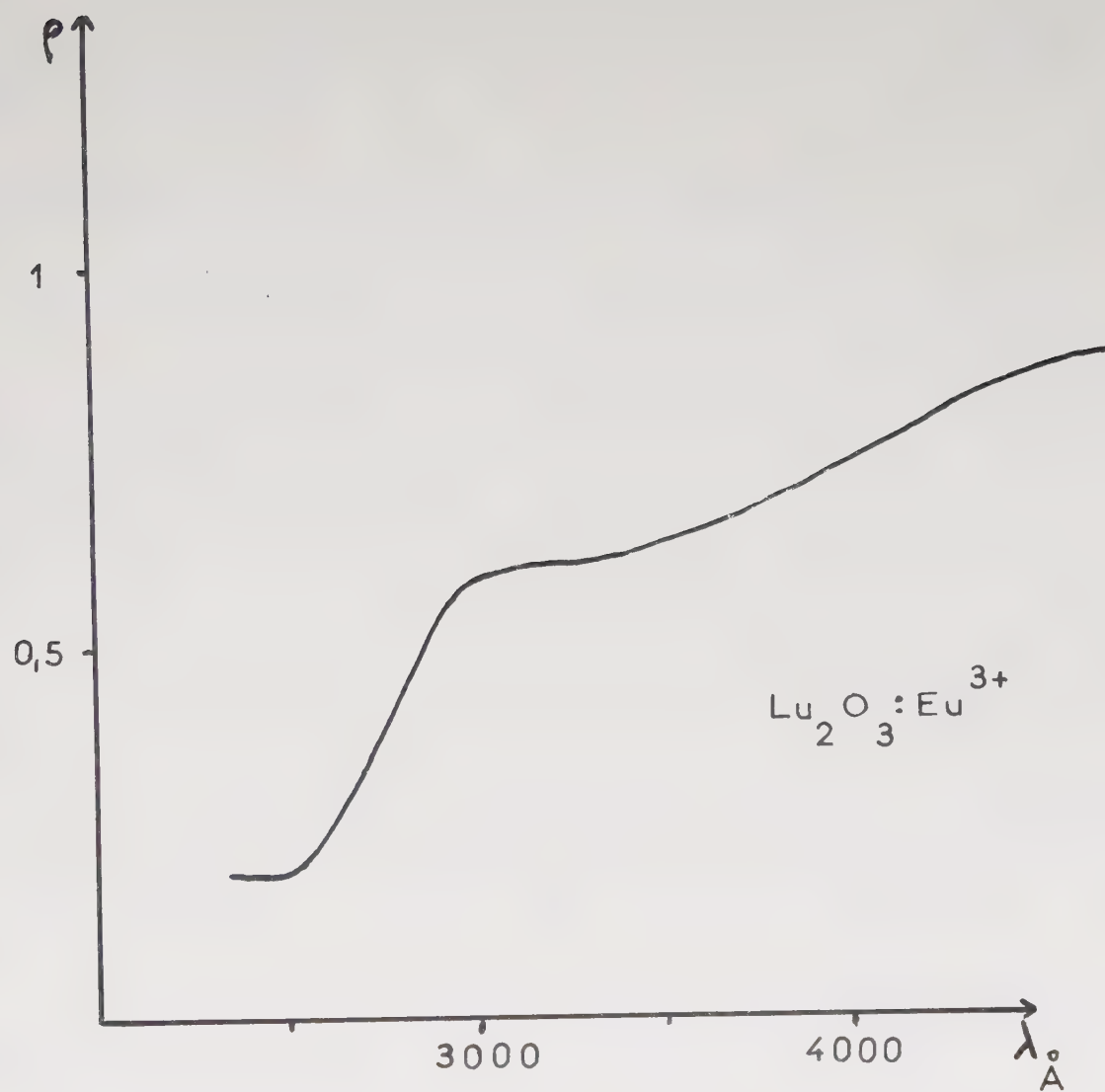


Fig. 6

Spectre de Réflection Diffuse

II. 3. 2. SPECTRES D'EXCITATION.

Nous avons étudié les spectres de Gd_2O_3 et Y_2O_3 donnés respectivement par CHANG (16) et BRIL et VANMAKER (20) et nous avons réalisé celui de Lu_2O_3 .

Dispositif expérimental utilisé pour Lu_2O_3 :

Il comprend :

- une source excitatrice constituée par un tube à hydrogène de grande puissance dont le rayonnement est dispersé au moyen d'un monochromateur Hilger (n° D 285) à optique de quartz. Le flux quasimonochromatique issu du monochromateur a été mesuré à l'aide d'une thermopile qui ne présente aucune sélectivité dans le domaine spectral utilisé.

- un cryostat qui sert de support à la substance et qui permet de faire varier la température du phosphor de $-196^{\circ}C$ à $+20^{\circ}C$.

- un récepteur photoélectrique associé à un galvanomètre. Un filtre Wratten 2B intercalé devant le photomultiplicateur élimine les radiations de longueur d'onde inférieure à $4000 \text{ \AA}$.

Le photomultiplicateur employé est du type EMI soit 6256 (phosphors émettant dans le bleu) soit 9558 (rouge).

Le mode opératoire est le suivant : on irradie successivement la substance par des bandes quasimonochromatiques de différentes longueurs d'onde, et on mesure en valeur relative, au moyen du récepteur photoélectrique l'intensité de l'émission de fluorescence correspondante.

Ces spectres dont l'intensité maximale est rapportée à 100 sont représentés sur la figure 7.

On observe :

1°) Dans tous les cas une structure fine de faible intensité qui est due à des transitions à l'intérieur de la configuration 4f non perturbée,

2°) Une large bande située vers 2600 Å pour Gd_2O_3 , 2500 Å pour Y_2O_3 et 2400 Å pour Lu_2O_3 . Cette large bande semble due à l'activant. Elle pourrait aussi être attribuée à une transition 4f-4f du centre Eu^{3+} mais dont l'état excité serait perturbé par le champ cristallin. Cette perturbation augmente en effet avec le champ cristallin de Gd_2O_3 à Lu_2O_3 comme le montre la figure 7,

3°) L'amorce d'une bande vers l'ultra-violet plus court ; elle est signalée à 2100 Å pour Gd_2O_3 (20), à 2100 Å pour Y_2O_3 (16), elle est de toute manière située avant 2050 Å pour Lu_2O_3 . Cette bande est certainement due à l'absorption du réseau, en effet elle ne dépend pas de l'activant. Cette observation et la précédente sont résumées dans le tableau 10.

4°) Pour Lu_2O_3 seulement, une bande vers 3000 Å qui n'a pu être interprétée (fig. 7), mais qui correspond à celle trouvée en absorption.

5°) Dans le cas de Gd_2O_3 , comme en absorption, un pic attribuable à une transition de l'ion Gd^{3+} ($^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_J$). Il y aurait donc, dans ce domaine de longueur d'onde, transfert de l'énergie absorbée par cet ion à l'ion Eu^{3+} . En effet les niveaux excités de l'ion Gd^{3+} sont au-dessus du niveau 5D_0 de l'ion Eu^{3+} .

TABLEAU 10

OXYDE	Gd_2O_3	Y_2O_3	Lu_2O_3
Bande large de l'activant	$38600cm^{-1}$	$40200cm^{-1}$	$41700cm^{-1}$
Bande du réseau	$47600cm^{-1}$	$50000cm^{-1}$	$>48500cm^{-1}$

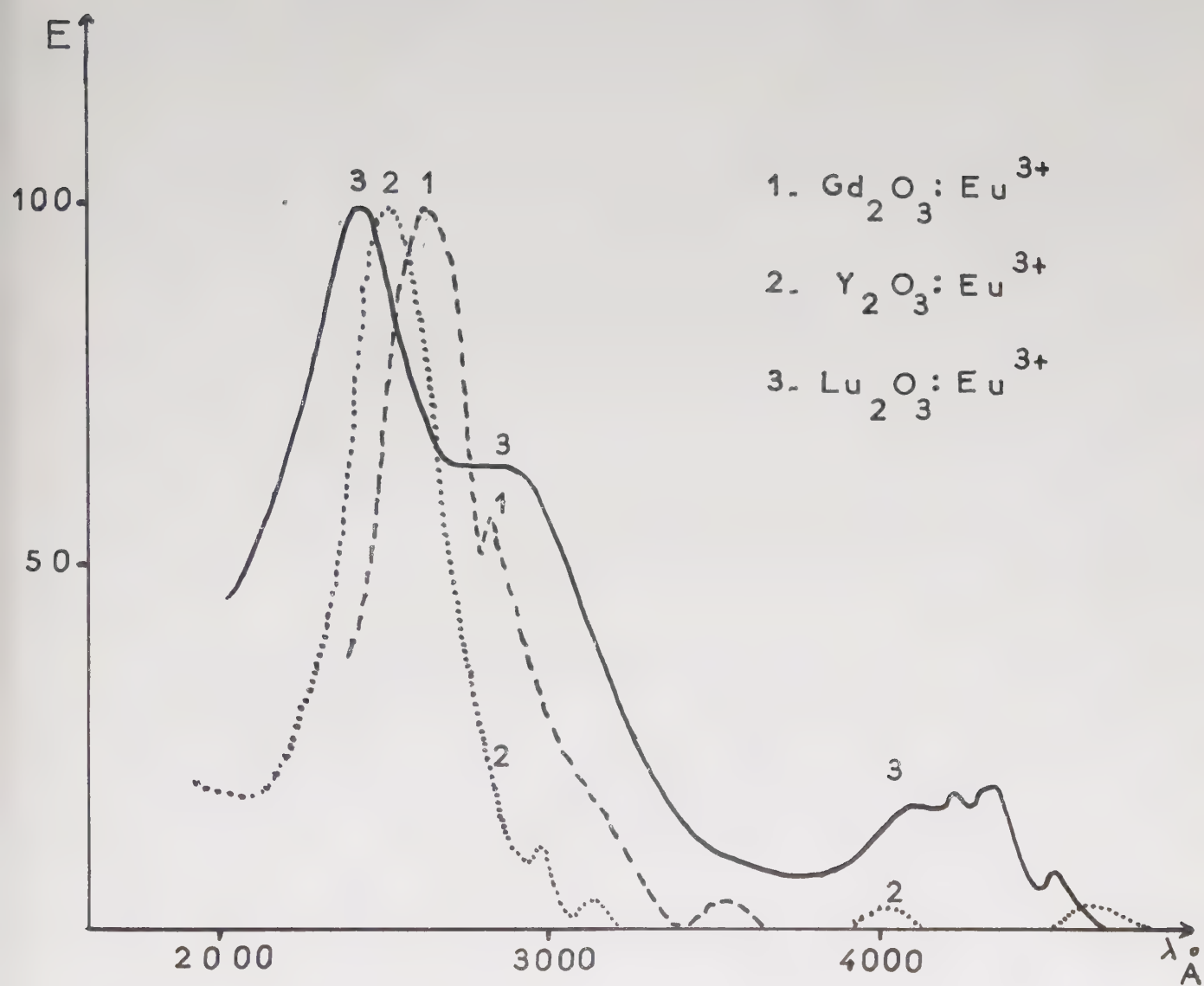


Fig. 7

Spectres d'excitation

II. 3. 3. SPECTRES D'EMISSION.

- Y_2O_3 : Eu^{3+} . La raie la plus intense du spectre est située à $\lambda = 6112 \text{ \AA}$ et correspond à une transition du niveau excité $^5\text{D}_0$ à une composante du niveau $^7\text{F}_2$.

L'attribution des transitions correspondant à toutes les raies d'émission, donnée par CHANG, et GRUBER (19), est consignée dans les tableaux 11 et 12 ($t = -196^\circ\text{C}$).

- Gd_2O_3 : Eu^{3+} . Le spectre détaillé avait été effectué aux alentours de la raie $\lambda = 6112 \text{ \AA}$ qui est également la raie la plus intense du spectre. Néanmoins aucune attribution de raie n'ayant été faite, le spectre d'émission a été repris. Le spectre a été obtenu, à l'aide d'un spectrographe, dans le 3ème ordre d'un réseau plan BAUSCH et LOMB à 300 tr/mm avec une dispersion de $23 \text{ \AA/mm}$. Le récepteur est une plaque Kodak 103 a F sensible entre 4700 et 7000 $\text{\AA}$, (figure 8).

A la température -196°C , on observe une raie $\lambda = 5805 \text{ \AA}$ que l'on peut attribuer à la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ce qui nous permet de fixer la position du niveau $^5\text{D}_0$ à 17.221 cm^{-1} au dessus du niveau $^7\text{F}_0$ pris comme origine. De même, les deux raies de longueurs d'onde $\lambda = 5275 \text{ \AA}$ et $\lambda = 5281 \text{ \AA}$ nous permettent de fixer la position des deux niveaux $^5\text{D}_1$. On peut alors déterminer la position des niveaux STARK de $^7\text{F}_1$, $^7\text{F}_2$ et $^7\text{F}_3$ d'après les transitions venant de $^5\text{D}_0$ et celles venant de $^5\text{D}_1$, ce qui peut constituer une vérification. De plus la position d'un niveau $^5\text{D}_2$ a pu être déterminée en utilisant les transitions $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_2$ et $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_3$ et les positions des niveaux $^7\text{F}_1$, $^7\text{F}_2$ et $^7\text{F}_3$ déjà trouvées. Ce niveau $^5\text{D}_2$ se trouve aux environs de 21375 cm^{-1} .

Les longueurs d'onde des raies et les transitions correspondantes sont consignées dans les tableaux 13 et 14 ($t = -196^\circ\text{C}$).

TABLEAU 11 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$

$\lambda \text{ \AA} : \nu \text{ cm}^{-1}$	TRANSITION	$\lambda \text{ \AA} : \nu \text{ cm}^{-1}$	TRANSITION	$\lambda \text{ \AA} : \nu \text{ cm}^{-1}$	TRANSITION
4673: 21396:	$^5D_2 \rightarrow ^7F_0$	5387: 18558:	$^5D_2 \rightarrow ^7F_4$	5962: 16768:	$^5D_1 \rightarrow ^7F_3$
4679: 21367:	"	5430: 18412:	$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$	5998: 16667:	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
4681: 21355:	"	5437: 18387:	"	6112: 16357:	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
4715: 21231:	$^5D_2 \rightarrow ^7F_1$	5446: 18357:	$^5D_2 \rightarrow ^7F_4$	6131: 16307:	"
4723: 21167:	"	5475: 18260:	"	6148: 16262:	$^5D_1 \rightarrow ^7F_4$
4725: 21055:	"	5479: 18246:	"	6189: 16153:	"
4752: 21037:	"	5481: 18240:	"	6205: 16112:	"
4758: 21009:	"	5491: 18207:	"	6272: 15938:	"
4762: 20996:	"	5495: 18193:	"	6282: 15915:	"
4800: 20828:	"	5500: 18177:	"	6293: 15865:	"
4802: 20817:	"	5524: 18099:	$^5D_1 \rightarrow ^7F_2$	6308: 15849:	"
4875: 20507:	$^5D_2 \rightarrow ^7F_2$	5532: 18071:	"	6313: 15836:	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$
4878: 20494:	"	5539: 18048:	"	6505: 15368:	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$
4886: 20460:	"	5547: 18024:	"	6513: 15349:	"
4889: 20449:	"	5689: 17572:	"	6531: 15338:	"
5002: 19982:	"	5735: 17432:	$^5D_2 \rightarrow ^7F_5$	6574: 15207:	"
5114: 19548:	$^5D_2 \rightarrow ^7F_3$	5777: 17305:	"	6580: 15193:	"
5124: 19511:	"	5781: 17293:	"	6627: 15085:	"
5129: 19491:	"	5797: 17246:	"	6640: 15056:	"
5140: 19450:	"	5807: 17216:	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	6872: 14548:	$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$
5169: 19342:	"	5844: 17107:	$^5D_1 \rightarrow ^7F_3$	6936: 14414:	"
5189: 19266:	"	5851: 17086:	"	6957: 14370:	"
5197: 19236:	"	5852: 17084:	"	7040: 14199:	"
5275: 18953:	$^5D_1 \rightarrow ^7F_0$	5859: 17063:	"	7072: 14136:	"
5281: 18930:	"	5867: 17041:	"	7091: 14097:	"
5331: 18753:	$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$	5874: 17020:	"	7114: 14053:	"
5338: 18729:	"	5876: 17014:	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	7121: 14038:	"
5358: 18686:	$^5D_2 \rightarrow ^7F_4$	5911: 16913:	$^5D_1 \rightarrow ^7F_3$	7127: 14026:	"
5377: 18593:	$^5D_1 \rightarrow ^7F_1$	5932: 16854:	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	:	:
5384: 18570:	"	5947: 16809:	$^5D_1 \rightarrow ^7F_3$	:	:



$T = -196^{\circ}\text{C}$



$T = +20^{\circ}\text{C}$



$T = -196^{\circ}\text{C}$



$T = +20^{\circ}\text{C}$



TABLEAU 12 $Y_2O_3 : Eu^{3+}$

NIVEAU TERMINAL :		NIVEAU EMETTEUR							
		5D_0		5D_1			5D_2		
7F_0	0	17 216	18 930	18 953	21 355	21 367	21 396		
7F_1	199	17 014	18 729	18 753	21 156	21 167	21 201		
	359	16 853	18 570	18 593	20 996	21 009	21 037		
	547	16 667	18 387	18 412	20 817	20 828	20 846		
7F_2	859	16 355	18 071	18 099	20 494	20 507			
	906	16 307	18 021	18 048	20 449	20 460	20 494		
	1 379	15 836		17 572	19 982				
7F_3	1 847	15 368	17 084	17 107	19 510		19 549		
	1 867	15 349	17 063	17 086	19 491				
	1 907	15 308	17 020	17 041	19 450				
	2 008	15 207			19 342				
	2 021	15 193	16 913						
	2 130	15 085	16 809	16 824		19 236	19 266		
	2 160	15 056	16 768	16 792					

On trouve trois composantes pour le niveau 7F_1 , cinq pour le niveau 7F_2 et sept pour 7F_3 . Ainsi, la dégénérescence est complètement levée. D'autre part, on observe la raie $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$. Ces deux résultats confirment la symétrie C_{2v} du site principal de l'euporium.

Néanmoins, une certaine proportion d'ion Eu^{3+} semble occuper un deuxième site de symétrie S_6 . En effet, on observe six raies supplémentaires : quatre correspondant à $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ et deux à $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Le nombre des composantes trouvées est compatible avec la symétrie S_6 . D'autre part, on sait que les transitions $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ et $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ sont en général dipolaires magnétiques. Ces transitions sont seules permises pour un ion placé dans un site S_6 .

Tous ces résultats sont en accord avec ceux de CHANG et GRUBER (19) sur Y_2O_3 . Ces auteurs n'observent pratiquement que les raies provenant d'un site C_{2v} .

TABLEAU 13 $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$

$\lambda \text{ \AA} : \nu \text{ cm}^{-1} : \text{TRANSITION}$	$\lambda \text{ \AA} : \nu \text{ cm}^{-1} : \text{TRANSITION}$	$\lambda \text{ \AA} : \nu \text{ cm}^{-1} : \text{TRANSITION}$
4725: 21158: $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_1$	5488: 18216: $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_4$	5905: 16930: $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$
4873: 20515: $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_2$	5497: 18186: "	5929: 16862: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$
4893: 20431: "	5513: 18134: "	5957: 16782: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1^*$
4997: 20006: "	5530: 18078: $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$	5964: 16763: " *
5127: 19499: $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_3$	5540: 18045: "	5992: 16684: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$
5141: 19446: "	5553: 18003: "	6066: 16480: $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_4$
5164: 19359: "	5555: 17964: "	6112: 16357: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
5189: 19266: "	5622: 17782: "	6142: 16277: "
5202: 19218: "	5645: 17710: $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_5$	6229: 16049: "
5275: 18952: $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$	5678: 17607: $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$	6277: 15927: $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_4$
5281: 18930: "	5684: 17588: "	6290: 15894: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
5336: 18735: $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$	5720: 17478: $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_5$	6303: 15861: "
5341: 18718: "	5729: 17450: "	6355: 15731: $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_4$
5375: 18599: "	5748: 17392: "	6365: 15706: "
5382: 18575: "	5773: 17317: "	6510: 15356: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$
5395: 18530: $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1^*$	5805: 17221: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	6532: 15305: "
5402: 18506: " *	5820: 17177: $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_5$	6542: 15281: "
5414: 18465: " *	5830: 17148: "	6573: 15209: "
5421: 18441: " *	5846: 17101: $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$	6614: 15115: "
5431: 18408: $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$	585: 17080: "	6630: 15079: "
5439: 18380: "	5872: 17025: "	6662: 15006: "
5459: 18313: $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_4$	5882: 16996: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	6871: 14550: $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$
5475: 18259: "	5899: 16947: $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_3$	6929: 14428: "

TABLEAU 14 $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$

NIVEAU TERMINAL		NIVEAU EMETTEUR					
		$5D_0$	$5D_1$	$5D_2$			
$7F_0$	0	17 221	18 930	18 952	21 375		
$7F_1$	225	16 996	18 712	18 735	21 158		
	359	16 862	18 575	18 599			
	537	16 684	18 380	18 408			
$7F_2$	864	16 357	18 045	18 078	20 515		
	944	16 277	17 964	18 003	20 431		
	1 172	16 049		17 782			
	1 333	15 893	17 607				
	1 360	15 851		17 588	20 006		
$7F_3$	1 865	15 356	17 080	17 101	19 499		
	1 916	15 305		17 025			
	1 940	15 281			19 446		
	2 012	15 209	16 930	16 947	19 359		
	2 106	15 115			19 266		
	2 142	15 079			19 218		
	2 215	15 006					

- $Lu_2O_3 : Eu^{3+}$ (figure 8). De la même manière que pour l'oxyde de gadolinium, nous avons pu identifier toutes les transitions observées et obtenir les tableaux 15 et 16. La raie la plus intense est également située à $\lambda = 6112 \text{ \AA}$ ($T = -196^\circ C$).

TABLEAU 15 $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$

λ Å	γ cm ⁻¹	TRANSITION	λ Å	γ cm ⁻¹	TRANSITION
4 908	20 370	$^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_2$	5 683	17 591	$^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_5$
5 014	19 938	"	5 698	17 545	$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$
5 125	19 506	$^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_3$	5 808	17 213	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$
5 139	19 453	"	5 822	17 171	$^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_5$
5 177	19 311	"	5 873	17 022	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$
5 196	19 240	"	5 937	16 839	"
5 206	19 203	"	6 008	16 640	"
5 277	18 945	$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$	6 112	16 357	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
5 283	18 923	"	6 128	16 314	"
5 331	18 753	$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$	6 157	16 237	"
5 338	18 728	"	6 233	16 039	"
5 381	18 578	"	6 285	15 906	$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_4$
5 388	18 554	"	6 323	15 811	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$
5 438	18 384	"	6 506	15 366	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$
5 448	18 350	"	6 518	15 338	"
5 509	18 147	$^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_4$	6 532	15 305	"
5 526	18 091	$^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_2$	6 589	15 172	"
5 537	18 055	"	6 615	15 113	"
5 547	18 023	"	6 638	15 060	"
5 629	17 760	"	6 877	14 537	$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$
5 668	17 638	$^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_5$	6 944	14 397	"

TABLEAU 16 $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$

NIVEAU TERMINAL		NIVEAU EMETTEUR			
		$5D_0$	$5D_1$	$5D_2$	
$7F_0$	0	17 213	18 923	18 945	21 350
$7F_1$	191	17 072	18 728	18 753	
	374	16 839	18 554	18 578	
	573	16 640	18 350	18 384	
$7F_2$	856	16 357		18 091	
	899	16 314	18 023	18 055	
	976	16 237			20 370
	1 174	16 039	17 760		
	1 402	15 811	17 545		19 938
$7F_3$	1 847	15 366			19 506
	1 875	15 338			
	1 908	15 305			19 311
	2 041	15 172			
	2 100	15 113			19 240
	2 153	15 060			19 203

Résultats comparés.

L'intensité de l'émission décroît dans l'ordre $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$, $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$. Ces résultats peuvent s'interpréter par des considérations ioniques. En effet, pour obtenir une forte intensité de fluorescence, en particulier dans ces oxydes, il faut que les rayons d'ions des cations soient peu différents : or c'est le gadolinium qui a le rayon d'ion le plus proche de celui de l'euporium, viennent ensuite l'yttrium puis le lutétium.

On voit sur la figure 9 les niveaux de l'ion Eu^{3+} dans les trois produits ainsi que les niveaux de l'ion libre d'après OFELT (5) :

On constate :

a) en ce qui concerne les états excités, que ces niveaux sont légèrement déplacés vers les basses énergies au fur et à mesure que le champ cristallin augmente, c'est-à-dire de Gd_2O_3 à Lu_2O_3 . Cette augmentation a deux causes :

1°) le paramètre du réseau va en diminuant lorsqu'on passe de Gd_2O_3 à Lu_2O_3 ; ainsi les ions environnant Eu^{3+} sont les plus proches donc plus influents,

2°) la perturbation due au remplacement d'un ion par un autre doit être la plus grande lorsque les rayons d'ions sont plus différents (dans ce cas Eu^{3+} et Lu^{3+}),

b) que les niveaux Stark extrêmes sont le plus écartés dans le cas de l'oxyde de lutétium. D'autre part, les centres de gravité des niveaux ayant été calculés on voit d'après le tableau 17 que le barycentre se déplace peu pour le niveau 7F_1 et beaucoup pour le niveau 7F_2 .

TABEAU 17

	ECARTEMENT DES NIVEAUX EXTREMES		CENTRE DE GRAVITE	
	7F_1	7F_2	7F_1	7F_2
Ion libre	0	0	374	1 036
Gd_2O_3	312	496	374	1 144
Y_2O_3	344	520	367	1 086
Lu_2O_3	382	546	369	1 062

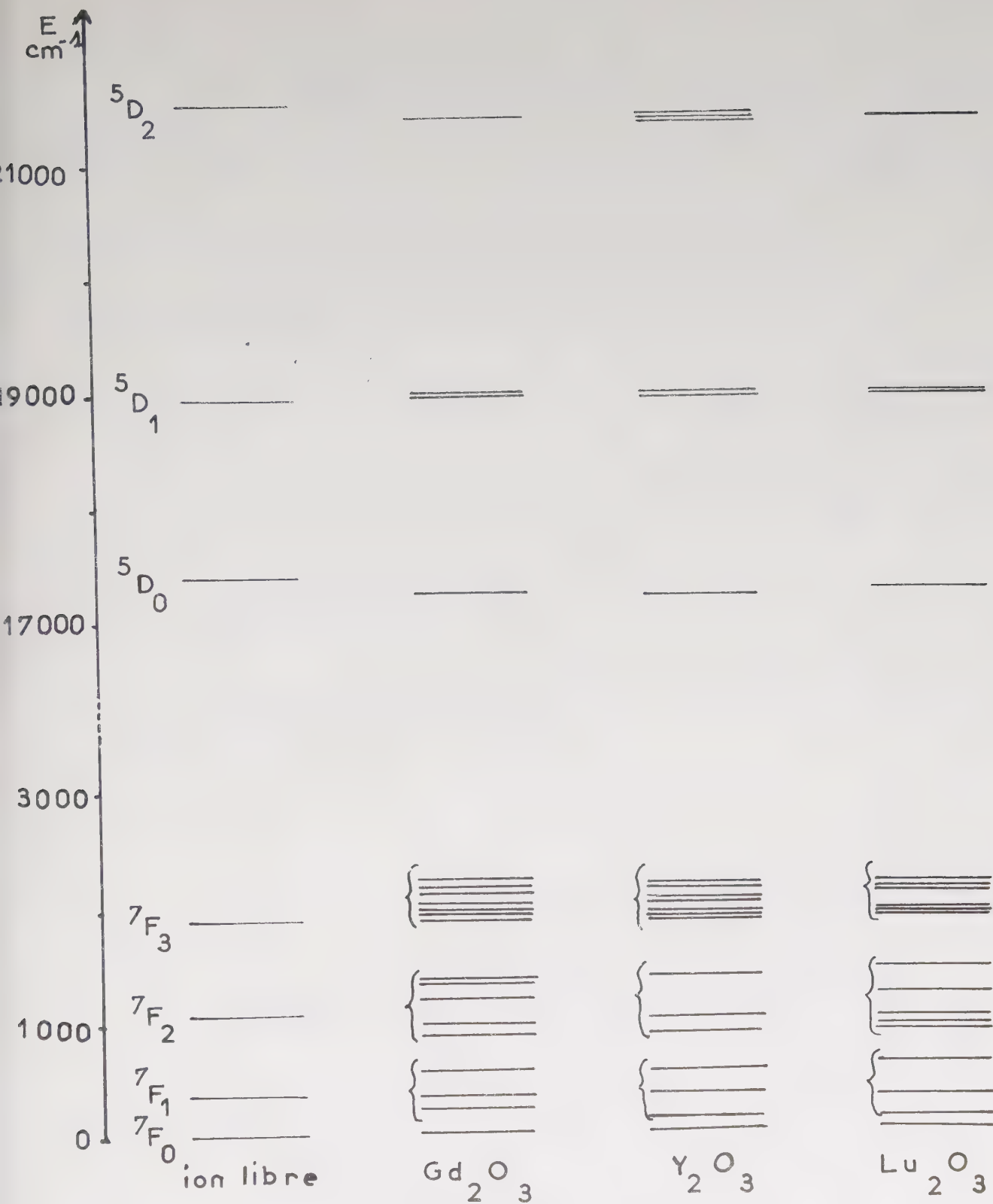


Fig. 9 Niveaux d'énergie de Eu^{3+}

Ces résultats sont identiques à ceux trouvés par LEVSHIN et PIRINCHIEVA (27) dans leur étude sur les cristaux du système ternaire $Y_2O_3 - In_2O_3 - Sc_2O_3$.

II. 4. CALCUL DES PARAMETRES DE CHAMP CRISTALLIN.

II. 4. 1 VALIDITE DE L'APPROXIMATION DU COUPLAGE L.S.

La méthode de calcul est basée, comme on l'a vu sur l'approximation d'un couplage L.S. c'est-à-dire un couplage Russel-Saunders.

Dans cette hypothèse les énergies $E(2S+1L_J)$ des niveaux $2S+1L_J$ doivent satisfaire à la relation donnée par JUDD (28).

$$\frac{E(^5D_J) - E(^5D_0)}{E(^7F_J) - E(^7F_0)} = 4,41$$

L'application de cette formule aux oxydes étudiés donne les valeurs rassemblées dans le tableau 18.

TABLEAU 18

	J = 1	J = 2
Gd ₂ O ₃	$\frac{18940 - 17220}{374} = 4,6$	$\frac{21375 - 17220}{1144} = 3,6$
Y ₂ O ₃	$\frac{18940 - 17216}{367} = 4,7$	$\frac{21367 - 17216}{1086} = 3,8$
Lu ₂ O ₃	$\frac{18934 - 17213}{379} = 4,5$	$\frac{21350 - 17213}{1062} = 3,9$

On voit que ces valeurs sont tout à fait comparables à la valeur théorique de 4,41, donnée par JUDD, un peu plus élevées pour les niveaux 7F_1 , un peu plus faibles pour 7F_2 .

En conclusion l'approximation d'un couplage L.S. est valable au moins en ce qui concerne les niveaux 7F_1 et 7F_2 .

II. 4. 2. VALEURS DES PARAMETRES A_n^m .

Le calcul des paramètres A_n^m n'avait jamais été réalisé, il a été effectué par la méthode du champ cristallin décrite dans le premier chapitre. Trois séries de constantes (en cm^{-1}) donnent le meilleur accord entre le calcul et l'expérience, elles sont reportées au tableau 19. On voit d'après ce tableau que toutes les constantes varient de façon logique lorsqu'on passe de Gd_2O_3 à Lu_2O_3 .

TABLEAU 19

PRODUIT	A_2^0	A_2^2	A_4^0	A_4^2	A_4^4	A_6^0	A_6^2	A_6^4	A_6^6
$\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$	-50	+700	-140	+1360	+1250	-29	+250	-23	+2590
$\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$	-18	+860	-190	+1250	+930	+25	+160	+10	+2350
$\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$	-13	+955	-244	+1165	+620	+30	+150	+40	+2300

Comparons en particulier les valeurs A_n^2 . En général, lorsque la dissymétrie augmente, ces valeurs doivent augmenter. La symétrie du site est la même pour les trois produits, mais comme il a été dit plus haut, une légère dissymétrie liée à la différence de rayon ionique $\text{Eu}^{3+} - \text{Ln}^{3+}$ se produit, cette dissymétrie augmente de Gd_2O_3 à Lu_2O_3 .

D'après le tableau 19, on voit que les constantes A_2^2 augmentent de Gd à Lu. Par contre les constantes A_4^2 et A_6^2 diminuent. Ces résultats semblent corrects. En effet si la dissymétrie existe elle

intervient très localement, or ce sont les constantes A_2^0 et A_2^2 qui dépendent surtout des tout proches voisins (BURNS (19)), les autres constantes étant beaucoup plus concernées par les voisins un peu plus lointains. Il est donc normal que cette dissymétrie se répercute uniquement sur les constantes A_2^2 .

II. 4. 3. COMPARAISON ENTRE LE CALCUL ET L'EXPERIENCE

Sur les tableaux 20 - 21 - 22 sont reportés les résultats obtenus avec les valeurs des paramètres indiqués plus haut.

Dans la première colonne sont consignées les valeurs expérimentales, dans la seconde les valeurs trouvées par le calcul, dans la troisième colonne ces mêmes valeurs mais à une translation près, de manière à obtenir le meilleur accord entre le calcul et l'expérience ; dans la 4ème colonne sont indiquées les valeurs, déduites du calcul, de μ , nombre quantique cristallographique ; enfin dans la dernière colonne, les écarts entre le calcul et l'expérience. On remarque que ces écarts sont assez faibles. Pour l'ensemble des niveaux 7F_1 , 7F_2 et 7F_3 ils sont de $9,5 \text{ cm}^{-1}$ dans les oxydes Gd_2O_3 et Y_2O_3 et 8 cm^{-1} pour Lu_2O_3 , ce qui correspond à la précision donnée par certains auteurs.

La figure 10 schématise les niveaux calculés ainsi que les niveaux trouvés expérimentalement. On voit que l'accord est satisfaisant.

TABLEAU 20 $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$

NIVEAUX	EXPERIENCE	CALCUL		μ	$\Delta E \text{ cm}^{-1}$
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
$7F_1$	225	-130	244	± 1	19
	359	- 20	354	0	5
	537	150	524	± 1	13
					$ \Delta E \text{ moy}=12 \text{ cm}^{-1}$
$7F_2$	864	-279	856	0	8
	944	-175	960	± 1	16
	1172	+ 23	1158	± 1	14
	1333	+187	1322	0	11
	1360	+243	1378	0	18
					$ \Delta E \text{ moy}=13 \text{ cm}^{-1}$
$7F_3$	1865	-176	1854	± 1	11
	1916	- 96	1934	± 1	18
	1940	- 88	1942	0	2
	2012	- 15	2015	0	3
	2106	+ 75	2105	± 1	1
	2142	+115	2145	0	3
	2215	+185	2215	± 1	0
					$ \Delta E \text{ moy}=5 \text{ cm}^{-1}$

TABLEAU 21 $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$

NIVEAUX	EXPERIENCE	CALCUL		μ	$\Delta E \text{ cm}^{-1}$
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
${}^7\text{F}_1$	199	-168	199	± 1	0
	359	-7	360	0	1
	543	176	543	± 1	0
					$ \Delta E _{\text{moy}} \approx 0$
${}^7\text{F}_2$	859	-239	847	0	12
	906	-167	915	± 1	13
	1053*	-29	1067	± 1	4
	1219*	146	1230	0	12
	1379	289	1375	0	4
					$ \Delta E _{\text{moy}} = 9 \text{ cm}^{-1}$
${}^7\text{F}_3$	1847	-162	1827	± 1	20
	1867	-123	1870	± 1	3
	1907	-71	1912	0	12
	2006	20	2010	0	2
	2021	56	2044	± 1	25
	2130	135	2125	0	5
	2160	143	2133	± 1	27
					$ \Delta E _{\text{moy}} = 13 \text{ cm}^{-1}$

* Raies trouvées sur un spectre d'excitation par Chouk mais non signalées dans le tableau 11.

TABLEAU 22 $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$

NIVEAUX	EXPERIENCE	CALCUL	μ	$\Delta E \text{ cm}^{-1}$
	(1)	(2) : (3)	(4)	(5)
$7F_1$	191	-188	191	± 1
	374	- 5	374	0
	573	194	573	± 1
				$ \Delta E \text{ moy} = 0$
$7F_2$	856	-200	860	0
	899	-174	886	± 1
	976	- 78	982	± 1
	1174	113	1173	0
	1402	340	1400	0
				$ \Delta E \text{ moy} = 5 \text{ cm}^{-1}$
$7F_3$	1847	-163	1835	± 1
	1875	-112	1886	± 1
	1908	- 79	1919	0
	2041	47	2045	0
		61	2059	± 1
	2101	138	2136	0
	2153	140	2138	± 1
				$ \Delta E \text{ moy} = 14 \text{ cm}^{-1}$

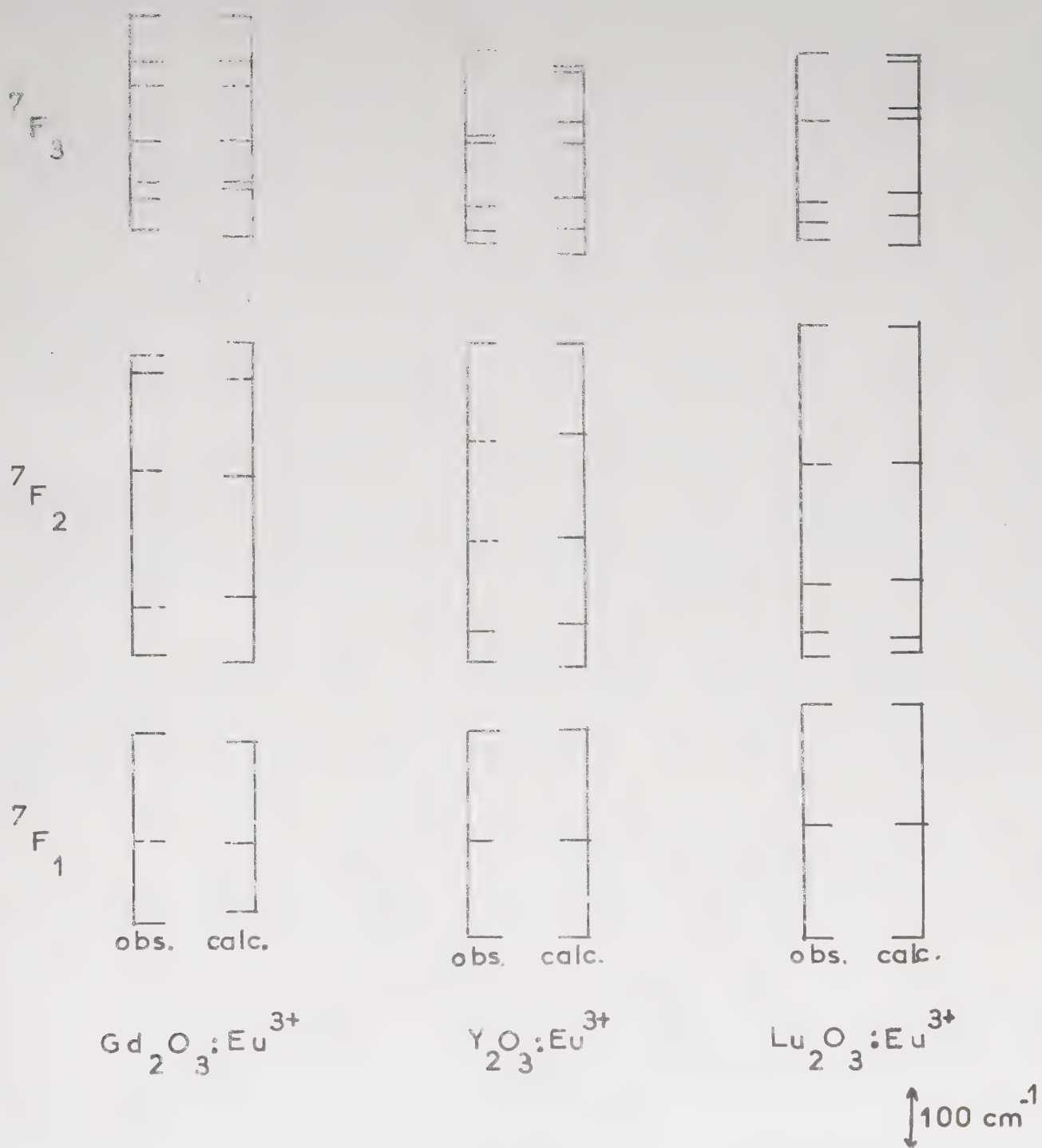


Fig.10

Décomposition observée et calculée

II. 4. 4. DECOMPOSITION DU NIVEAU 7F_4 .

Si l'on utilise les paramètres précédents pour calculer la décomposition du niveau 7F_4 pour $Y_2O_3 : Eu^{3+}$, en particulier, on constate que l'accord entre les valeurs théoriques et expérimentales n'est plus réalisé.

CHANG et GRUBER (19) indiquent les valeurs suivantes pour les différentes composantes du niveau 7F_4 :

2668, 2800, 2846, 3015, 3080, 3119, 3163, 3178 et 3190 cm^{-1} .

En ce qui concerne ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ les deux oxydes Gd_2O_3 et Lu_2O_3 ne présentent que très peu de raies ; elles sont situées respectivement à 6871 et 6929 Å pour Gd_2O_3 (soit 2671 et 2793 cm^{-1} au dessus de 7F_0) et à 6877 et 6944 Å pour Lu_2O_3 (2676 et 2816 cm^{-1}).

Les résultats du calcul effectué avec les paramètres de champ cristallin trouvés plus haut donnent pour $Y_2O_3 : Eu^{3+}$; 2518, 2584, 2784, 2913, 3077, 3269, 3410 et 3470 cm^{-1} soit des valeurs nettement plus écartées que celles attendues.

En supposant le centre de gravité du niveau à 3000 cm^{-1} (valeur observée pour Y_2O_3) on trouve des niveaux de Eu^{3+} compris entre 2400 - 3540 cm^{-1} dans Gd_2O_3 et 2544 - 3500 cm^{-1} dans Lu_2O_3 .

Néanmoins tous les nombres trouvés 2400, 2518 et 2544 cm^{-1} (1ère composante de 7F_4) n'empiètent pas sur le niveau 7F_3 , en effet les dernières composantes de ce niveau sont respectivement situées à 2215, 2160 et 2153 cm^{-1} . De plus pour $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ la dernière composante de 7F_4 (3470 cm^{-1}) n'empiète pas sur la 1ère composante de 7F_5 donnée dans le même article (19) soit 3755 cm^{-1} .

Ces nombres calculés sont donc trop grands ce qui provient vraisemblablement de la valeur trop élevée de A_6^6 ($A_6^6 \sim 2400$).

On peut donc penser que pour le niveau 7F_4 et même peut être pour 7F_3 , il se produit un mélange de niveaux de J différents et qu'un calcul au 1er ordre n'est plus suffisant pour rendre compte de l'expérience.

D'autre part dans le cas d'un couplage L.S. les espaces entre les différents niveaux qui forment le multiplet 7F_J sont donnés par la règle d'intervalle de Landé : la séparation d'énergie entre deux niveaux voisins est proportionnelle à la valeur de J la plus élevée des deux. Cette règle appliquée aux centres de gravité des niveaux de $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ permet d'établir le tableau 23.

TABLEAU 23

	CENTRES DE GRAVITE EXPERIMENTAUX cm^{-1}		CENTRES DE GRAVITE COUPLAGE L-S cm^{-1}
0	0		0
1	367		367
2	1086		1101
3	1991		2202
	3007		3670

Dans la première colonne sont indiquées les valeurs des centres de gravité des niveaux expérimentaux, dans la deuxième celles des centres de gravité calculés d'après la règle de Landé en prenant la valeur 367 cm^{-1} du niveau 7F_1 comme base.

On voit d'après ce tableau, que l'approximation d'un couplage L-S s'applique bien au niveau 7F_2 (comme d'ailleurs on l'a vu plus haut), elle s'applique déjà moins bien au niveau 7F_3 et très mal au niveau 7F_4 .

En résumé, on voit que l'approximation d'un couplage L-S n'est plus valable. Il semble qu'elle cesse de l'être du fait de l'interaction entre niveaux voisins.

II. 4. 5. ESSAI DE CALCUL DU NIVEAU 5D_1 .

Avec les valeurs des paramètres déjà obtenues un essai de calcul de la décomposition du niveau 5D_1 a été tenté (en considérant les deux composantes trouvées comme étant les plus rapprochées). Ce calcul n'est pas en accord avec l'expérience.

En effet, la valeur théorique du rapport des écarts entre les composantes Stark des niveaux 5D_1 et 7F_1 calculés dans le cas d'un couplage L-S par JUDD (28) est de 0,298. Les valeurs expérimentales sont : 0,164 pour Gd_2O_3 , 0,144 pour Y_2O_3 et 0,120 pour Lu_2O_3 , donc beaucoup plus faibles. Ceci est sans doute dû aux interactions entre les composantes du niveau 5D_1 (comme dans le cas du sulfate d'éthyle et d'euprasiu par exemple (28), dans lequel le rapport est égal à 0,119).

II. 4. 6. CALCUL DES PARAMETRES B_n^m .

Dans le premier chapitre, on a vu que

$$A_n^m = B_n^m \langle r^n \rangle$$

On peut donc calculer les valeurs de B_n^m , connaissant celles de A_n^m et de $\langle r^n \rangle$.

Ces constantes B_n^m sont des constantes dépendant directement de l'entourage de l'ion étudié ; en fait seules interviennent les quelques premières couches.

Les valeurs utilisées pour les intégrales $\langle r^n \rangle$ sont celles de HARTREE-FOCK données par FREEMAN et WATSON (30). On a pour l'ion Eu^{3+} :

$$\langle r^2 \rangle = 0,83 \text{ unités } a_0^{-2}$$

$$\langle r^4 \rangle = 1,75 \text{ unités } a_0^{-4}$$

$$\langle r^6 \rangle = 7,4 \text{ unités } a_0^{-6}$$

a_0 unité atomique ($1 a_0 = 0,52917 \text{ \AA}$).

Il est alors possible d'obtenir le tableau 24 donnant les valeurs B_n^m (en cm^{-1} par a_0^{-n}) pour les trois produits étudiés :

TABLEAU 24

PRODUITS	B_2^0	B_2^2	B_4^0	B_4^2	B_4^4	B_6^0	B_6^2	B_6^4	B_6^6
$\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	-60	± 840	-80	± 780	± 715	-3,9	∓ 34	-3,1	+350
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	-21	± 1040	-108	± 715	+530	+3,4	∓ 22	+1,3	+318
$\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	-15	± 1150	-140	± 665	+355	+4	∓ 20	+5,4	+310

II. 4. 7. CAS PARTICULIER DE Y_2O_3 .

Des calculs similaires pour obtenir les paramètres A_n^m du champ cristallin ont été fait dans le cas de l'oxyde d'yttrium activé par le thulium, l'erbium (GRUBER, KRUPKE et POINDEXTER (31) et par le néodyme (CHANG (32)).

Il nous a semblé intéressant de comparer les valeurs A_n^m (en cm^{-1}) données par ces auteurs aux valeurs que nous avons obtenues pour $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. (Tableau 25).

Les constantes que nous avons calculées entrent bien dans ce tableau. Toutes les valeurs présentent une variation monotone lorsqu'on passe d'une terre rare à une autre.

TABLEAU 25

COMPOSES	A_2^0	A_2^2	A_4^0	A_4^2	A_4^4
$Y_2O_3 : Nd^{3+}$	+86	-971	-338	-1361	+1530
$Y_2O_3 : Eu^{3+}$	-18	-860	-190	-1250	+930
$Y_2O_3 : Er^{3+}$	-77	-745	-152	-1183	+809
$Y_2O_3 : Tm^{3+}$	-82	-636	-100	-1070	+837

Cette variation a été observée dans de nombreux produits. Pour en rendre compte ELLIOTT et STEVENS (13) ont donné la formule :

$$A_n^m \sim (Z - 55)^{-n/4}$$

où Z est le numéro atomique de la terre rare.

D'après les résultats trouvés pour le néodyme, l'erbium et le thulium, nous avons calculé à l'aide de la formule ci-dessus, les valeurs des paramètres A_n^m pour l'euporium.

Donnons un exemple :

Néodyme Z = 60

Euporium Z = 63

Calculons $A_2^0 (Eu^{3+})$:

$$A_2^0 (Nd^{3+}) = 86 = C (60-55)^{-1/2} = C \times 5^{-1/2}$$

$$A_2^0 (Eu^{3+}) = x = C (63-55)^{-1/2} = C \times 8^{-1/2}$$

$$\text{On trouve } A_2^0 (Eu^{3+}) = +68$$

Ces calculs ont été réalisés pour toutes les valeurs A_n^m de Nd^{3+} , Er^{3+} et Tm^{3+} , (tableau 26).

TABLEAU 26

PRODUIT DE REFERENCE	PARAMETRES CALCULES POUR Eu^{3+}				
	A_2^0	A_2^2	A_4^0	A_4^2	A_4^4
Y_2O_3 (Néodyme)	+ 68	-770	-210	- 850	+ 960
Y_2O_3 (Erbium)	- 98	-950	-244	-1920	+1310
Y_2O_3 (Thulium)	-111	-840	-175	-1870	+1460
Moyenne des paramètres calculés pour Eu^{3+}	- 47	-853	-210	-1530	+1240
Valeurs observées pour Y_2O_3 (Europium)	- 18	-860	-190	-1250	+ 930

Les valeurs trouvées pour les paramètres de Eu^{3+} sont proches des valeurs moyennes calculées à l'aide de la formule d'ELLIOTT et STEVENS, ceci prouve que cette formule est valable dans le cas de l'oxyde d'yttrium.

Remarque : Il n'a pas été fait de comparaison entre les valeurs A_6^m , elles ne permettent pas d'obtenir un bon accord avec l'expérience.

CONCLUSION

La luminescence de $Lu_2O_3 : Eu^{3+}$ est décrite pour la première fois. Elle a été comparée à celle d'autres oxydes étudiés antérieurement Gd_2O_3 et Y_2O_3 .

L'intensité de l'émission rouge observée, forte pour $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ décroît dans l'ordre $\text{Gd}_2\text{O}_3, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{Lu}_2\text{O}_3$; cet ordre est celui où augmente la différence des rayons d'ions $\text{Eu}^{3+} - \text{Ln}^{3+}$.

Leurs spectres d'émission ont été déterminés en les irradiant par $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ c'est-à-dire dans leur bande principale d'excitation. Ils sont assez semblables et comprennent un grand nombre de raies ; les plus intenses appartiennent à la transition $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_2$.

Par analogie avec le spectre de $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ précédemment étudié par CHANG et GRUBER, toutes les raies ont pu être identifiées. Elles correspondent aux transitions de retour vers le niveau fondamental $^7\text{F}_J$, des états excités $^5\text{D}_0, ^5\text{D}_1$ et $^5\text{D}_2$.

Pour interpréter toutes les raies, il faut tenir compte de la structure cubique des matrices dans lesquelles Eu^{3+} peut occuper deux sites de symétrie respective : C_{2v} et S_6 . On a vu, que la proportion du premier est trois fois plus grande que celle du second. C'est ce que vérifient les observations spectrales. Avec la symétrie C_{2v} on peut attribuer toutes les raies sauf six qui sont assez faibles. Ces raies correspondent à $^5\text{D}_1 \longrightarrow ^7\text{F}_1$ et $^5\text{D}_0 \longrightarrow ^7\text{F}_1$, elles s'interprètent bien dans la symétrie S_6 .

Après avoir vérifié la validité du couplage L - S dans le cas de $\text{Ln}_2\text{O}_3 (\text{Eu}^{3+})$, nous avons déterminé les paramètres du champ cristallin A_n^m . Ces paramètres dont le calcul n'avait jamais été effectué présentent une variation monotone de $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ à $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$. Ils permettent d'obtenir une décomposition STARK des niveaux $^7\text{F}_1, ^7\text{F}_2$ et $^7\text{F}_3$ en bon accord avec l'expérience.

Par contre la méthode précédente n'est plus suffisante pour calculer une position des composantes des niveaux $^7\text{F}_4$ et $^5\text{D}_1$ correspondant à l'expérience ; il faudrait tenir compte de l'interaction entre niveaux différents.

Les paramètres B_n^m ont été calculés à partir de A_n^m , de Gd_2O_3 à Lu_2O_3 ils présentent la même variation que ceux-ci.

De plus les valeurs A_n^m calculées pour Eu^{3+} s'insèrent avec une bonne approximation, dans la série des valeurs données antérieurement pour $Y_2O_3 : Ln^{3+}$.

L'accord avec ces valeurs d'une part et la vérification de la décomposition STARK d'autre part, nous semble justifier l'emploi de la méthode du champ cristallin, pour interpréter l'émission de Eu^{3+} dans les matrices de Gd_2O_3 , Y_2O_3 et Lu_2O_3 , tout au moins en ce qui concerne les niveaux 7F_1 , 7F_2 et 7F_3 .

CHAPITRE III

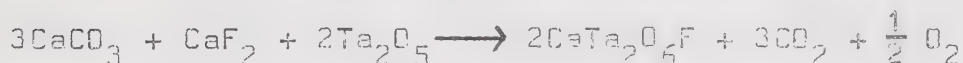
PROPRIETES OPTIQUES DU FLUOXYTANTALATE DE CALCIUM

Dans ce chapitre sont décrits la préparation et les propriétés optiques d'un nouveau phosphor : le fluoxytantalate de calcium. L'émission de ce corps a été étudiée, à l'état pur et en présence de différents lanthanides. Les deux activateurs les plus intéressants Sm^{3+} et Eu^{3+} ont donné lieu à une recherche plus détaillée, en particulier une tentative d'interprétation du spectre d'émission de l'euporium a été réalisée par la même méthode que pour les oxydes.

III. 1. ETUDE DU FLUOXYTANTALATE DE CALCIUM PUR.

III. 1. 1. PREPARATION ET CONTROLE DE LA STRUCTURE.

Le fluoxytantalate de calcium $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_5\text{F}$ se forme suivant la réaction :



* On réalise un mélange homogène des constituants par agitation mécanique. La poudre ainsi obtenue est tamisée puis calcinée en creuset de porcelaine pendant 1 h à 500°C puis 1 h à 1000°C. On laisse ensuite refroidir lentement la poudre jusqu'à la température ambiante à l'intérieur du four.

L'influence des facteurs suivants a été étudiée :

1°) Proportion de fluorure de calcium.

Lorsqu'on introduit une quantité de fluorure de calcium

*Signalons la nécessité d'opérer avec des matières premières de grande pureté et de se prémunir par des précautions rigoureuses contre des contaminations éventuelles.

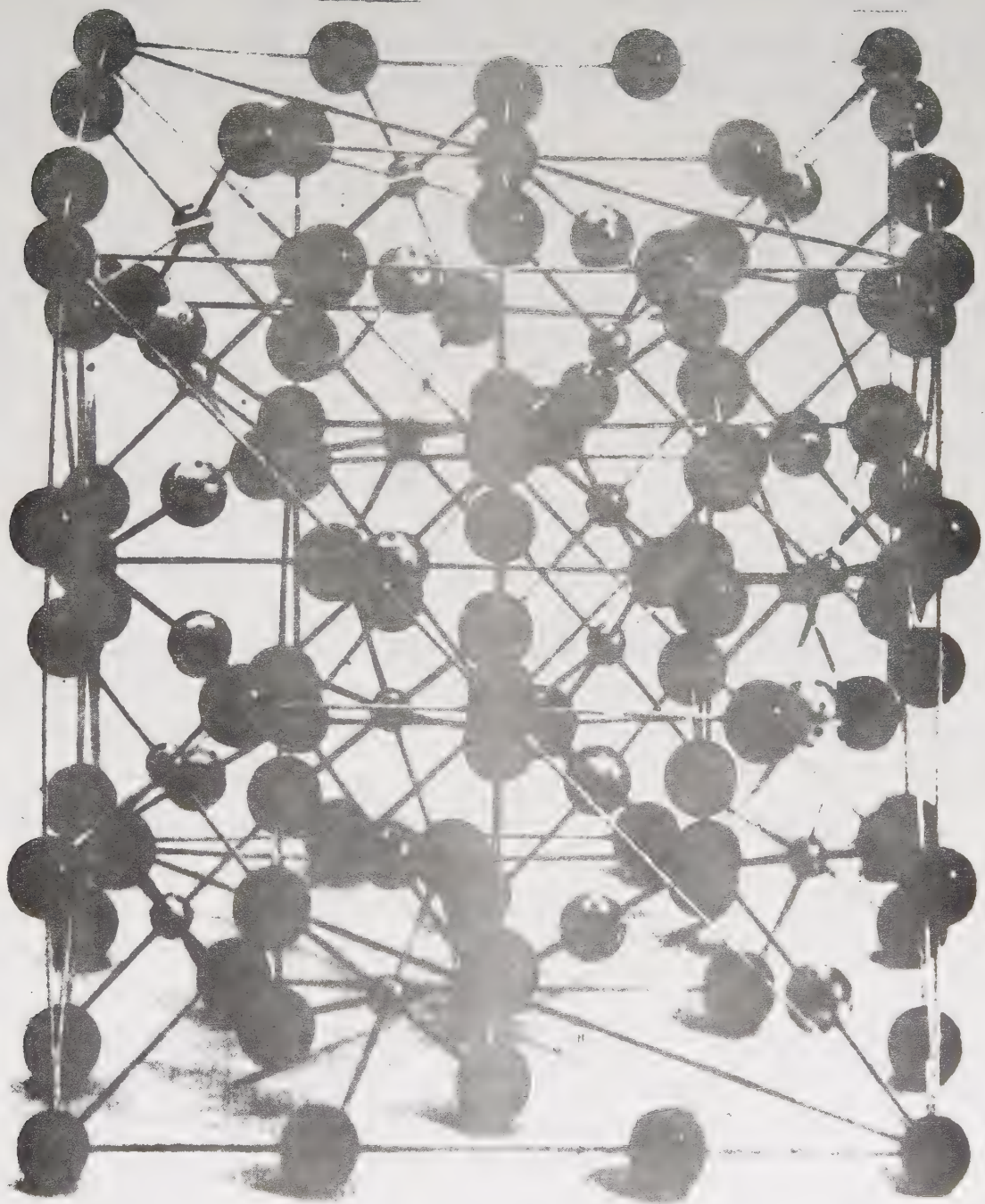
inférieure à la quantité stoechiométrique la réaction est incomplète et, de plus, on obtient du méta et du pyrotantalate de calcium. Avec un excès de CaF_2 , seul le produit cherché se forme mais il reste du fluorure non combiné. La formation d'un fluoxytantalate bien cristallisé nécessite cependant un très léger excès de fluorure de calcium.

2°) Addition de KClO_3 .

Comme pour les antimoniates, on constate que la présence de chlorate de potassium est nécessaire pour obtenir une phase cubique pyrochlore $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$, pure avec un bon rendement. Dans le cas des antimoniates M, BLANCHARD (33) a mis en évidence la formation d'un composé intermédiaire $\text{K}_{6,25}\text{Sb}_{20}\text{Cl}_8$ dont elle a étudié la structure pyrochlore. Ce corps est susceptible de réagir à partir de 800°C par double échange avec un mélange de CaCO_3 et CaF_2 pour donner le fluoxyantimoniate de calcium $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$. Il est possible qu'une réaction intermédiaire de ce type puisse se produire dans le cas du fluoxytantalate $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$.

Le contrôle de la structure a été effectué par radiocristallographie. Les diagrammes de poudre des échantillons ont été obtenus à l'aide du diffractomètre Isodebyeflex II Seifert. Cet appareil se compose essentiellement d'un tube générateur de rayons X, avec son alimentation et d'un goniomètre muni d'un compteur de Geiger.

Le produit $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$ ne présente que les raies de la structure cubique pyrochlore. Cette dernière a été étudiée par BUTLER (34) dans le cas du composé $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$ (figure 11). Elle dérive de celle de la fluorine ($a = 5,45 \text{ \AA}$) mais elle est déficitaire en oxygène ; les sites d'oxygène manquants sont disposés sur un réseau de type diamant ce qui a pour effet de doubler la période cubique "a" de la structure fluorine. Les oxygènes sont déplacés vers les sites vides de telle manière que les ions Ca_2^+ , dont le diamètre est relativement élevé, semblent écarter les huit oxygènes qui l'entourent et se trouvent situés



FLUOXYANTIMONATE DE CALCIUM

$\text{Ca}_2 \text{Sb}_2 \text{O}_6 \text{F}$

Fig. 11

aux sommets de cubes très déformés (coordinance 8) alors que les ions plus petits Sb ou Ta semblent attirer les oxygènes. A cause des sites manquants Sb^V n'a qu'une coordinance 6 (pseudooctaédrique), les atomes d'oxygène qui entourent les petits ions se trouvant aux sommets d'un octaèdre déformé.

Le paramètre varie de $10,30 \text{ \AA}$ pour $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_6\text{F}$ à $10,41 \text{ \AA}$ pour $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$. Cette augmentation du paramètre correspond à une dilatation légère de la maille cubique par introduction d'ions un peu plus volumineux. En effet le rayon d'ion de Sb^{5+} est de $0,62 \text{ \AA}$, celui de Ta^{5+} est de $0,68 \text{ \AA}$.

III. 1. 2. ETUDE OPTIQUE (35)(36).

III. 1. 2. 1. Spectres de Réflexion diffuse.

Le spectre a été réalisé comme précédemment. L'absorption du fluoxytantalate de calcium est pratiquement totale au-dessous de $2450 \text{ \AA}$, elle est réduite au $1/10$ de cette valeur vers $4000 \text{ \AA}$ (fig. 12).

III. 1. 2. 2. Spectre d'excitation.

Il a été effectué avec le dispositif décrit dans le chapitre précédent.

A la température ordinaire l'émission du fluoxytantalate de calcium est trop faible pour être étudiée. Sur la figure 13 est représenté le spectre obtenu à la température de l'azote liquide. On observe deux maximums : le premier assez intense vers $2350 \text{ \AA}$ et un autre plus faible vers $2850 \text{ \AA}$.

III. 1. 2. 3. Spectre d'émission.

Dispositif expérimental : il comprend les organes suivants :

- Support de la substance.

C'est un vase de Dewar en verre pyrex à double enveloppe qui permet l'étude du spectre d'émission à des températures comprises entre -196° et $+300^{\circ}\text{C}$.

- Source excitatrice de la luminescence.

Le produit peut être excité au moyen de l'une des deux sources suivantes :

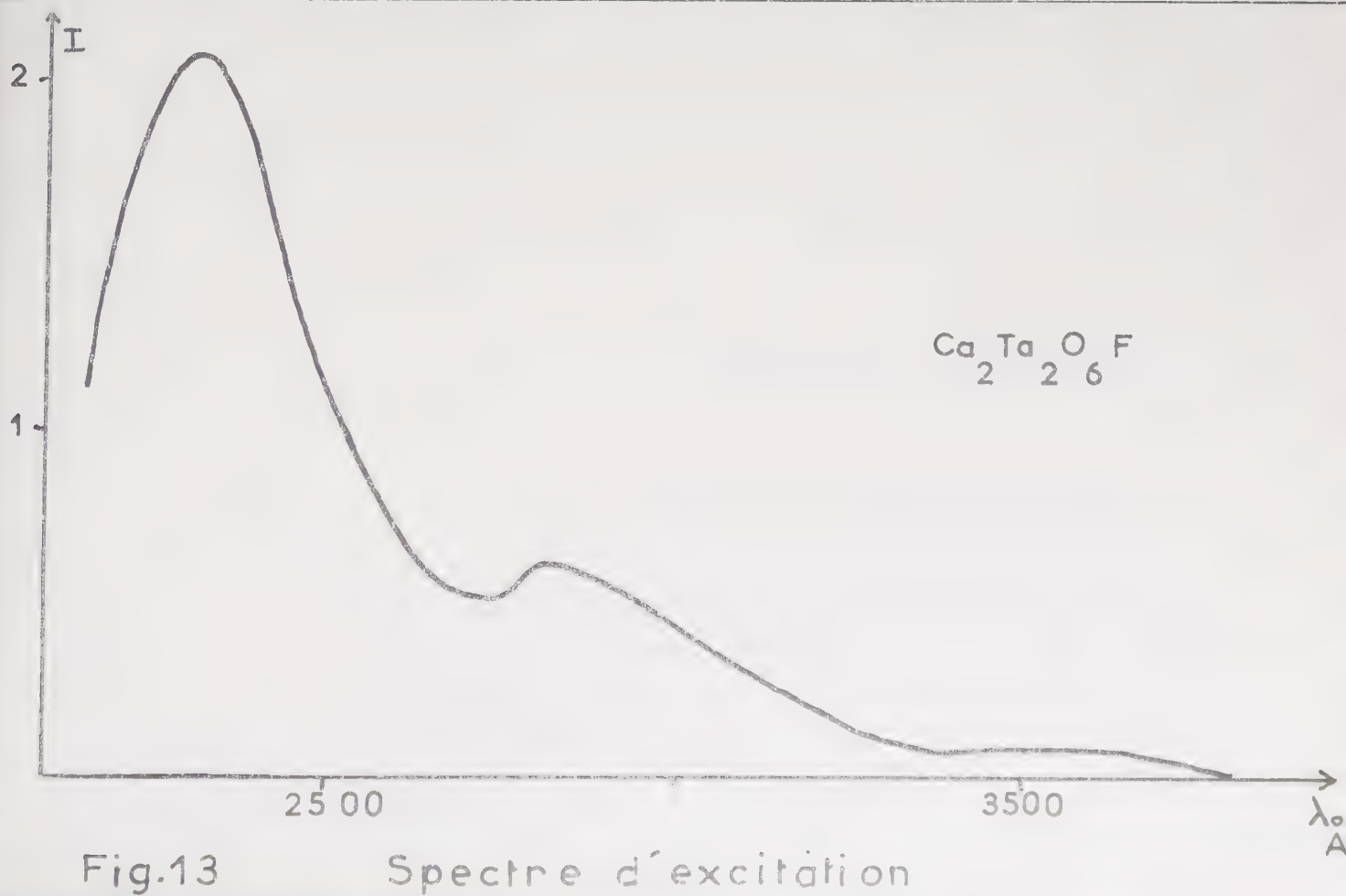
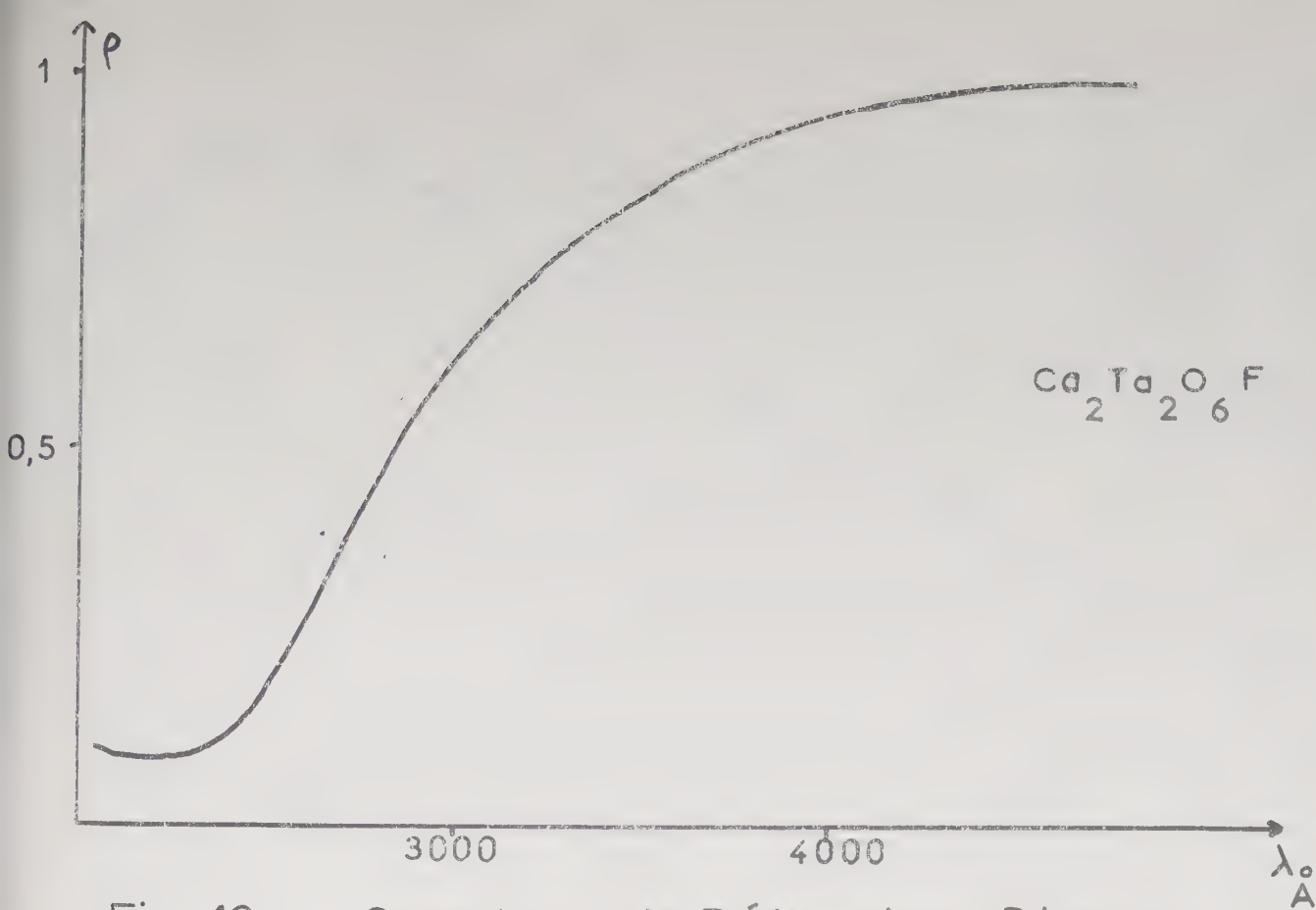
. Une lampe de Wood transmettant principalement la radiation $3650 \text{ \AA}$ du mercure.

. Une lampe à vapeur de mercure sous basse pression à enveloppe de quartz. L'émission est alors constituée essentiellement par la raie $\lambda = 2537 \text{ \AA}$.

- Dispositif récepteur.

Le rayonnement visible émis par le phosphor est focalisé sur la fente d'entrée d'un monochromateur Hilger à optique de verre (n° D285) à la sortie duquel se trouve un photomultiplicateur du type XP 1002 relié à un microampèremètre. Ce récepteur a été étalonné en énergie à l'aide d'une lampe Mazda de 500 watts. Les mesures effectuées étant des mesures relatives, les énergies seront toujours exprimées en unités arbitraires.

Résultats. L'émission du fluoxytantalate de calcium a été étudiée sous excitation par $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, longueur d'onde assez voisine du maximum d'excitation. Dans ces conditions $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$ présente une fluorescence bleue à basse température (figure 14). L'intensité de cette émission est maximale vers $4500 \text{ \AA}$. Ce composé est fluorescent sans addition d'activant.





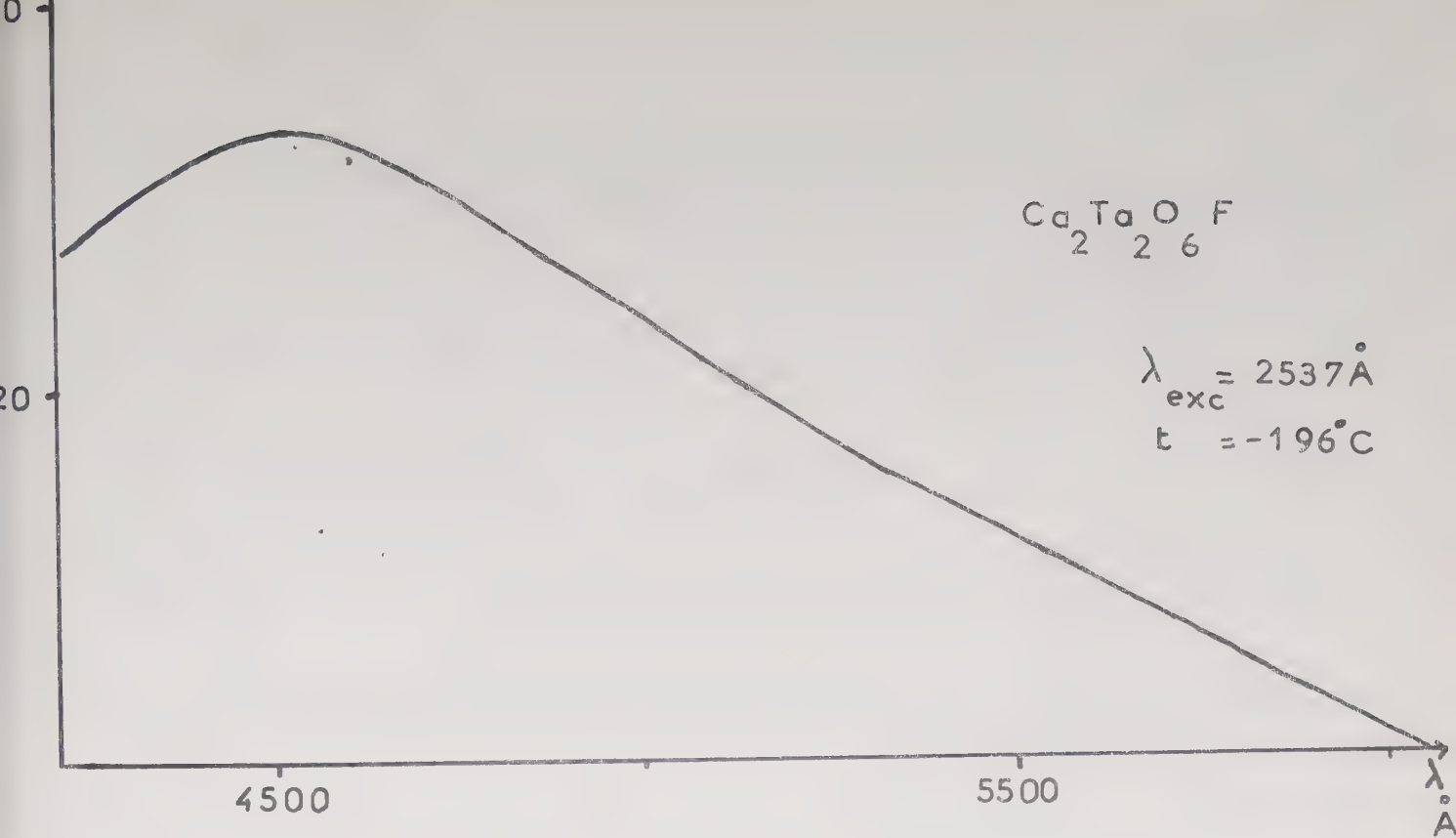


Fig. 14 Spectre d'émission

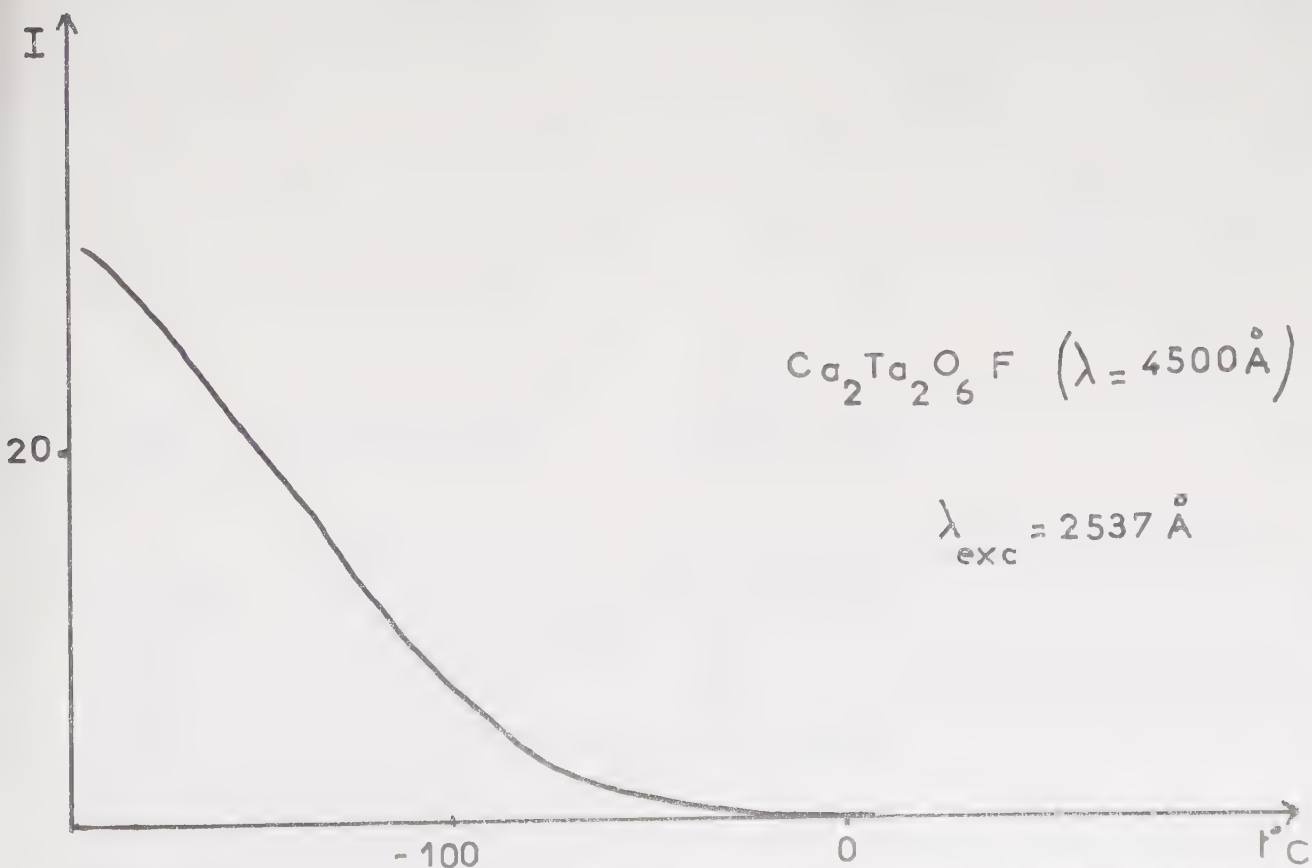


Fig. 15 Variation de l'émission avec la température

Sa fluorescence se produit dans le même domaine de longueur d'onde que celle des méta et pyrotantalate de calcium étudiés récemment par Wachtel (37). On peut donc penser par analogie avec les résultats concernant la luminescence propre des réseaux de tungstate (38) que l'émission est due à des anions (groupements tantale-oxygène).

Variation de l'émission avec la température.

On constate sur la figure 15 que l'intensité de la bande bleue de $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$ décroît assez régulièrement entre -196°C et $+20^\circ\text{C}$.

III. 2. ETUDE DU FLUOXYTANTALATE DE CALCIUM ACTIVE PAR LES LANTHANIDES.

Sur l'émission précédente caractéristique du fluoxytantalate de calcium, on a recherché l'influence de différents lanthanides.

La préparation des produits a été réalisée par la méthode décrite précédemment. Au mélange des constituants on ajoute, avant calcination, une quantité convenable d'une solution neutre de nitrate de lanthanide et on sèche à l'étuve pendant une douzaine d'heures. Après avoir broyé et tamisé, on calcine comme pour le produit pur non activé c'est-à-dire pendant 1 h à 500°C et 1 h à 1000°C . L'analyse aux R.X., permet de vérifier que les produits préparés présentent uniquement les raies de $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$.

Ces produits ont été excités par $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ car c'est cette longueur d'onde qui donne la meilleure excitation,

Dans tous les cas, on observe, à la température de l'azote liquide, une bande bleue due au fluoxytantalate de calcium (son maximum se trouve au même endroit, par contre son intensité diminue avec l'addition d'activant), et une série de raies caractéristiques de l'élément terre rare introduit. A la température ordinaire, on distingue seulement les raies mais leur intensité a diminué sauf pour le samarium et le dysprosium. En général, l'intensité des raies, même à la

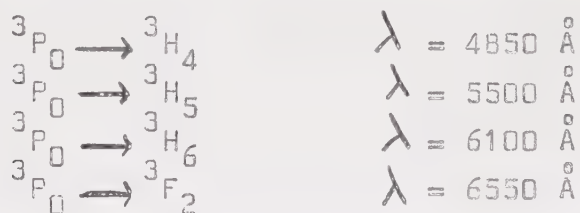
température optimale, est faible ; elle est moyenne pour le samarium et le dysprosium et assez forte pour l'euprômium. Ces résultats sont en accord avec les observations du chapitre I.

Les raies principales de chacun des lanthanides ont été déterminées et les transitions correspondantes identifiées. Ceci a permis de calculer les positions approximatives des niveaux d'énergie des cations Ln^{3+} considérés dans le fluoxytantalate de calcium. Pour cette attribution nous avons négligé l'action du champ cristallin en ne tenant pas compte de la décomposition éventuelle de chaque niveau.

Voici les résultats pour les différents lanthanides étudiés dans l'ordre de la classification périodique.

Praséodyme (figure 16).

Les raies dues au Pr^{3+} sont situées vers 4850, 5500, 6100, 6300 et 6550 Å elles peuvent être attribuées aux transitions :



Samarium (figure 17).

Les deux raies les plus intenses du spectre sont situées à $\lambda = 5780$ et $\lambda = 6110 \text{ Å}$. On trouve ensuite plusieurs raies larges et assez faibles à 5950 Å, 6280 et 6550 Å et enfin une bande d'intensité très faible qui présente un maximum vers 7180 Å.

D'après les travaux les plus récents (39) le niveau excité le plus bas de Sm^{3+} est $^4\text{G}_{5/2}$ et l'état fondamental ^6H . Aussi les raies ont elles été attribuées de la façon suivante :

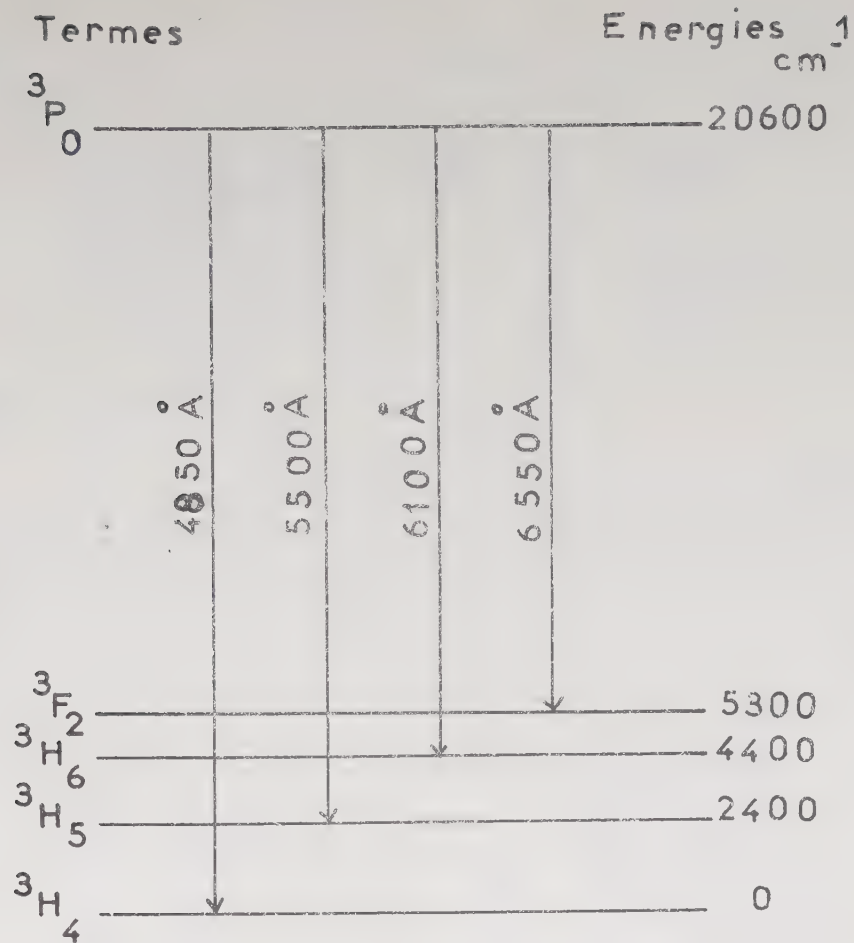


Fig.16
 Pr^{3+}

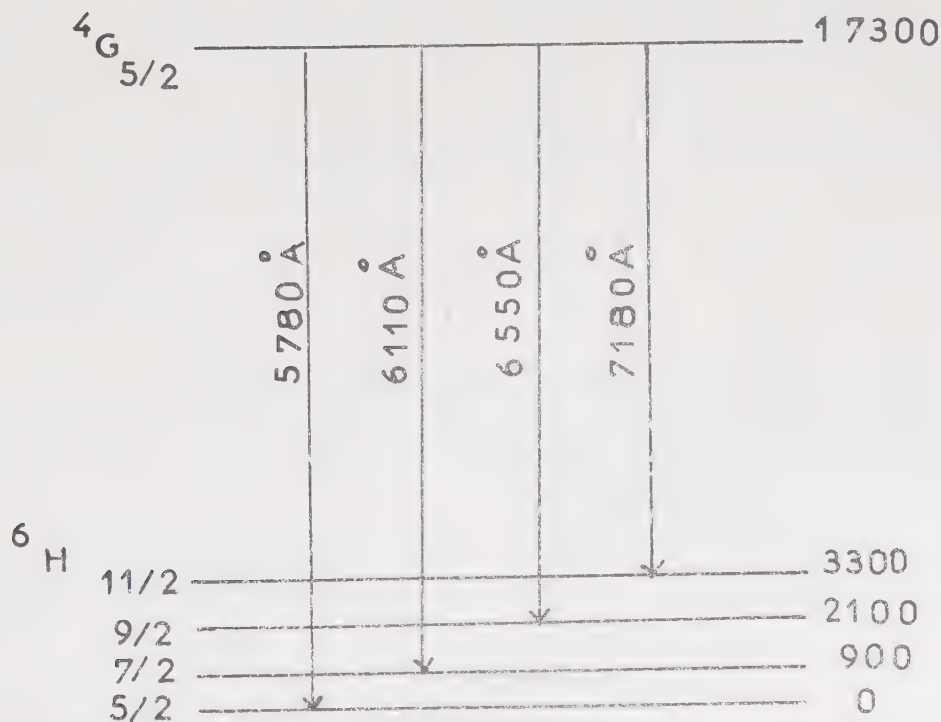
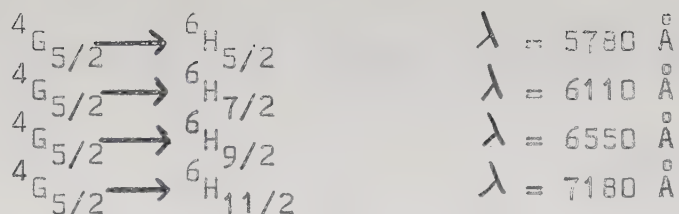


Fig.17
 Sm^{3+}

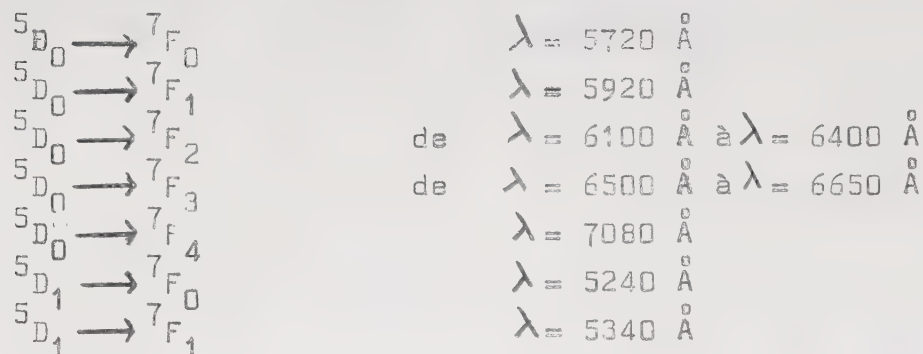
Principales Transitions Observées dans $\text{CaTa}_2\text{O}_6\text{F}$



Europium (figure 18).

Les raies principales d'émission ont pour longueur d'onde : 5720, 5920, 6120, 6205, 6330, 6550, 6630 et 7080 Å. On observe également des raies plus faibles à 5180, 5240 et 5340 Å.

L'attribution a été faite de la manière suivante :



La transition $5D_0 \longrightarrow 7F_0$ ($\lambda = 5720 \text{ Å}$) donne lieu à la raie la plus intense du spectre.

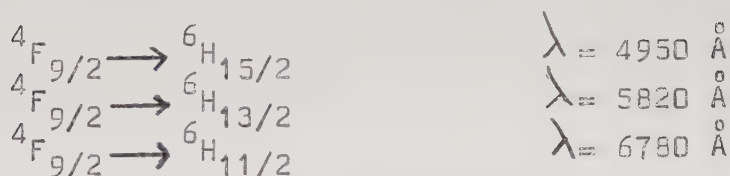
Terbium (figure 19).

Les raies principales sont situées à 4880, 5420 et 5500 Å, elles sont attribuées respectivement aux transitions, $5D_4 \longrightarrow 7F_5$ pour la première raie et $5D_4 \longrightarrow 7F_6$ pour les deux dernières.

Dysprosium (figure 20).

Les raies les plus intenses sont celles dont les longueurs d'onde sont 4950, 5820 et 6780 Å. Le terme fondamental de Dy^{3+} est un terme $6H$ et le niveau fondamental est $6H_{15/2}$. Le niveau excité le plus bas est $4F_{9/2}$.

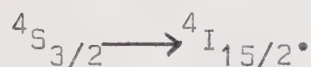
Ainsi l'attribution des raies :



Erbium (figure 21).

Le spectre d'Er à l'erbium comprend essentiellement deux raies situées à 5470 et 5610 Å qui semblent correspondre à des transitions issues d'un même niveau excité ${}^4S_{3/2}$ vers le niveau fondamental ${}^4I_{15/2}$.

Aux deux longueurs d'onde $\begin{cases} 5470 \text{ Å} \\ \text{et} \\ 5610 \text{ Å} \end{cases}$ on fait correspondre la transition



Thulium. (figure 22).

On observe un premier groupe de raies vers 4500 Å, un deuxième groupe assez intense vers 4850 Å et aussi une bande très faible vers 6540 Å. Les raies à 4850 Å et celles à 6540 Å peuvent provenir des transitions ${}^1G_4 \longrightarrow {}^3H_6$ et ${}^1G_4 \longrightarrow {}^3H_4$, 1G_4 étant le premier niveau excité.

CONCLUSION

L'étude du fluoxytantalate de calcium activé aux terres rares donne les résultats suivants :

A la température ordinaire sous excitation par la longueur d'onde 2537 Å, on observe une luminescence généralement assez faible (sauf pour l'euprimum). Le spectre d'émission est un spectre de raies caractéristique de l'ion activant introduit.

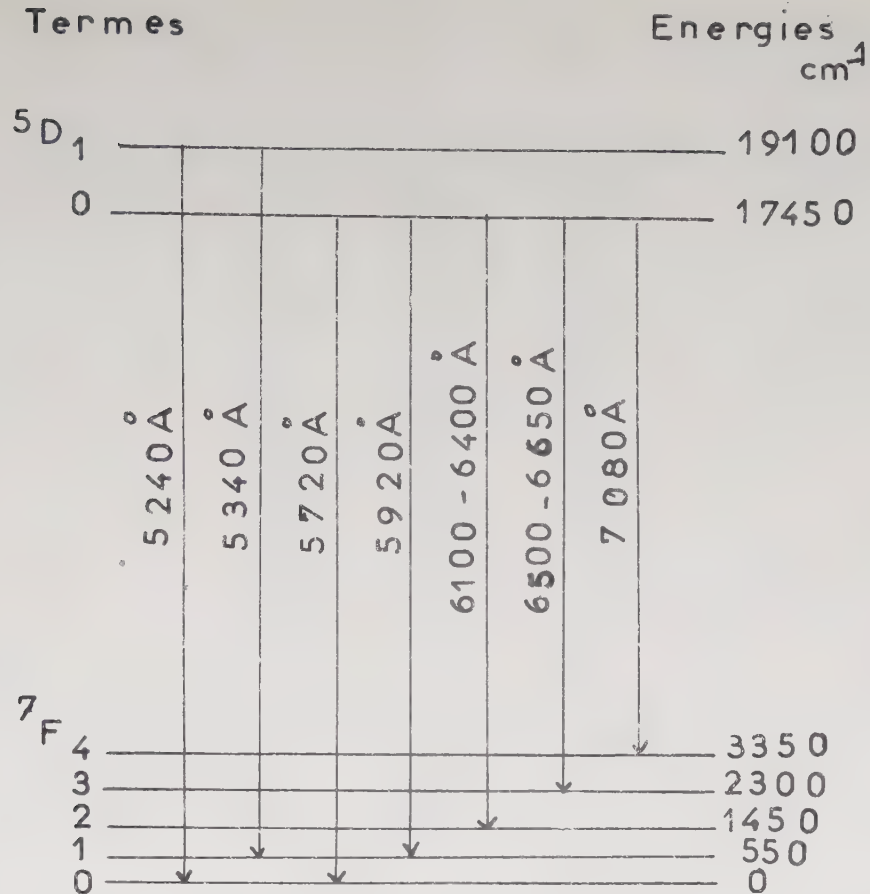


Fig.18
 Eu^{3+}

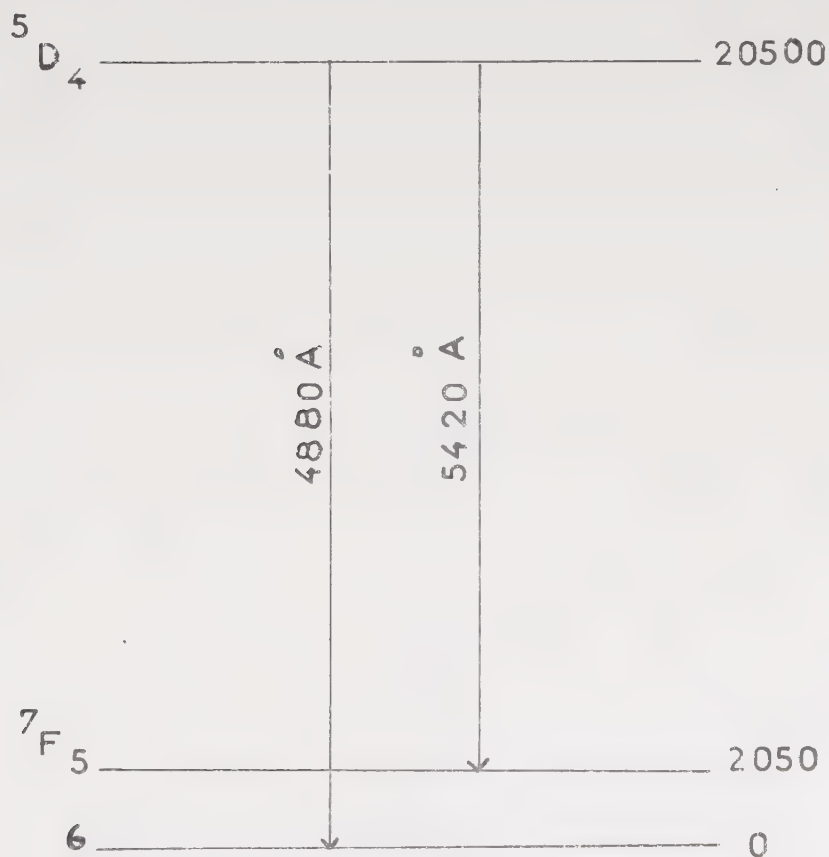


Fig.19
 Tb^{3+}

Principales Transitions Observées dans $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$

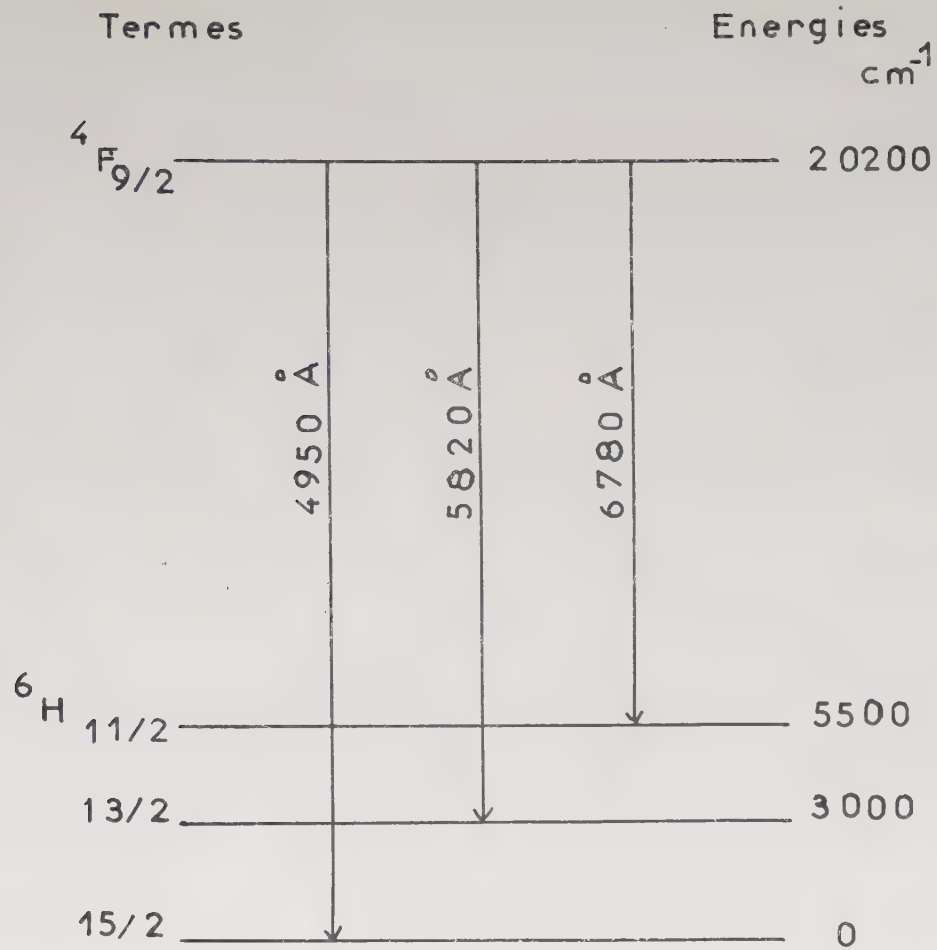


Fig.20
 Dy^{3+}

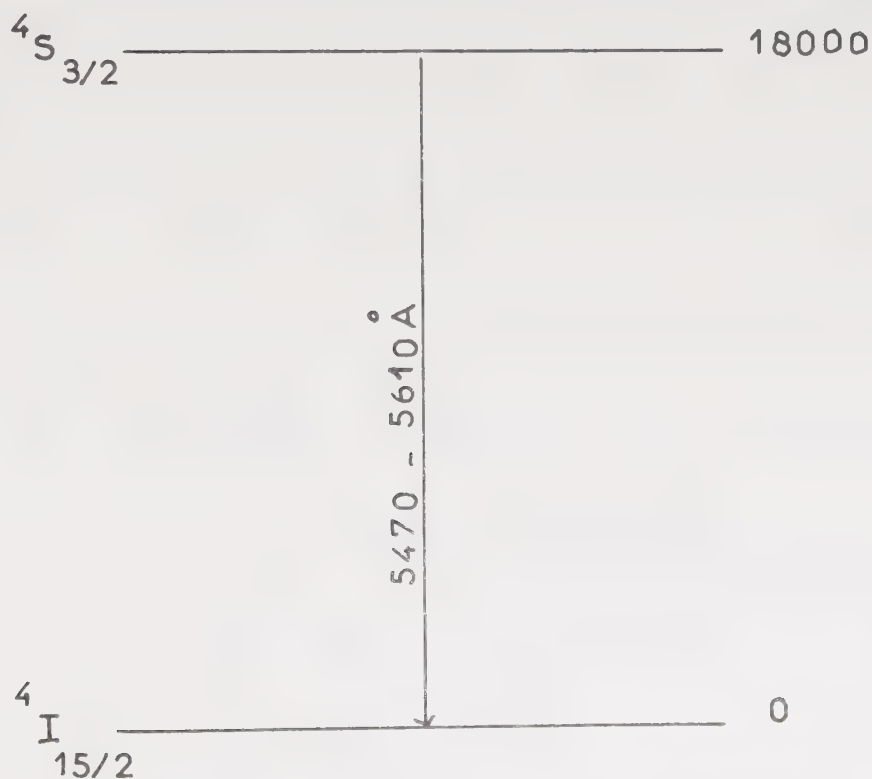


Fig.21
 Er^{3+}

Principales Transitions Observées dans $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$

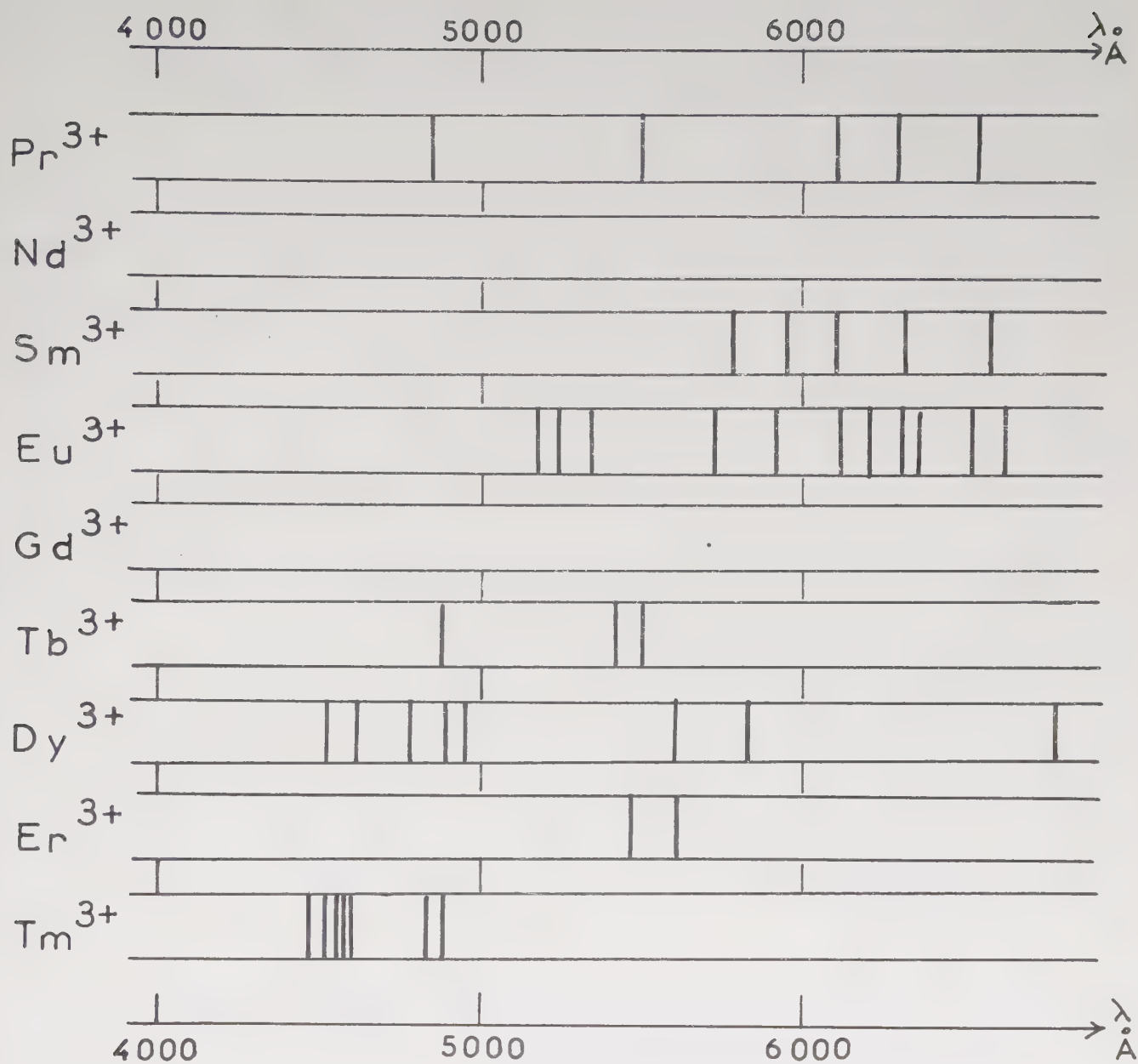


Fig. 23

Position des Raies d'émission de $\text{Ca}_{\frac{2}{2}}\text{Td}_{\frac{2}{2}}\text{OF}_{\frac{6}{6}}\text{:Ln}^{3+}$

A la température de l'azote liquide, l'émission est en général plus intense (sauf pour Sm^{3+} et Dy^{3+}) et une bande bleue due à l'émission propre du fluoxytantalate se superpose au spectre de raies.

Les principales raies observées dans les spectres d'émission étudiés sont représentées figure 23. On ne trouve pas de raies pour le néodyme et le gadolinium car ils émettent respectivement dans l'infrarouge et l'ultra-violet. L'holmium n'est pas indiqué car il donne une émission trop faible pour pouvoir être étudiée.

Les résultats obtenus concordent dans l'ensemble avec ceux donnés par Feofilov dans une étude sur la luminescence des terres rares dans les fluorures alcalino-terreux (40).

III. 3. ETUDE DE L'ACTIVANT SAMARIUM (41).

Activé par le samarium, le fluoxytantalate de calcium présente sous excitation ultra-violette une fluorescence orangée plus ou moins intense suivant la teneur en activant, qui peut varier entre 0,46 et 46 moles %. Des dosages de Sm^{3+} effectués au Laboratoire par spectrophotométrie de flamme (42) ont montré que les teneurs en Sm^{3+} introduites au cours des préparations se retrouvent après calcination lorsque la durée de celle-ci n'excède pas 1 h.

Les proportions indiquées, qui peuvent paraître importantes, sont donc effectivement présentes dans le réseau ; les spectres de R.X. de ces produits sont identiques à celui de $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$ pur.

III. 3. 1. SPECTRES DE REFLEXION DIFFUSE.

On voit sur l'enregistrement n°2 de la figure 24 que le samarium provoque l'apparition de bandes d'absorption de longueurs d'onde supérieures à 3400 Å. La plus intense est située à 4050 Å, les autres plus faibles vers 3450, 3650, 3750 et 4200 Å. Ces bandes sont dues à l'ion samarium trivalent. On les retrouve en effet dans d'autres phos-

phors comme les tungstates activés par le samarium. KROGER, en particulier a constaté l'existence des bandes d'absorption à 3650 et 4050 Å (38).

III. 3. 2. SPECTRES D'EXCITATION.

On observe la présence de deux bandes principales situées à 2400 Å et 4050 Å (produit à 9,2 moles % Sm^{3+}) et des bandes secondaires entre 3000 et 3800 Å ($t = 20^\circ\text{C}$).

En comparant les figures 24 et 25 on voit que les bandes du spectre d'excitation apparaissent sur le spectre d'absorption correspondant sauf celles de courtes longueurs d'onde qui ne peuvent être résolues dans la large bande d'absorption du fluoxytantalate. Le maximum $\lambda = 4050 \text{ Å}$ est également visible dans le spectre d'excitation de l'arséniate de bismuth activé par Sm^{3+} étudié par SEKINE et KOTERA (43). Toutes les bandes d'excitation passent par un maximum d'intensité pour une teneur en samarium de 9,2 moles %.

En résumé les produits activés au samarium possèdent deux bandes importantes d'excitation :

1°) $\lambda = 2400 \text{ Å}$ bande située dans le domaine d'absorption propre du réseau. Le produit pur non activé présente la même bande à -196°C (figure 13),

2°) $\lambda = 4050 \text{ Å}$ qui correspond à l'absorption caractéristique de l'ion Sm^{3+} .

III. 3. 3. SPECTRE D'EMISSION.

a) Excitation par la radiation $\lambda = 2537 \text{ Å}$.

Influence de la concentration en samarium.

Les spectres relevés à la température de -196°C pour plusieurs teneurs en activant sont représentés sur la figure 26. On

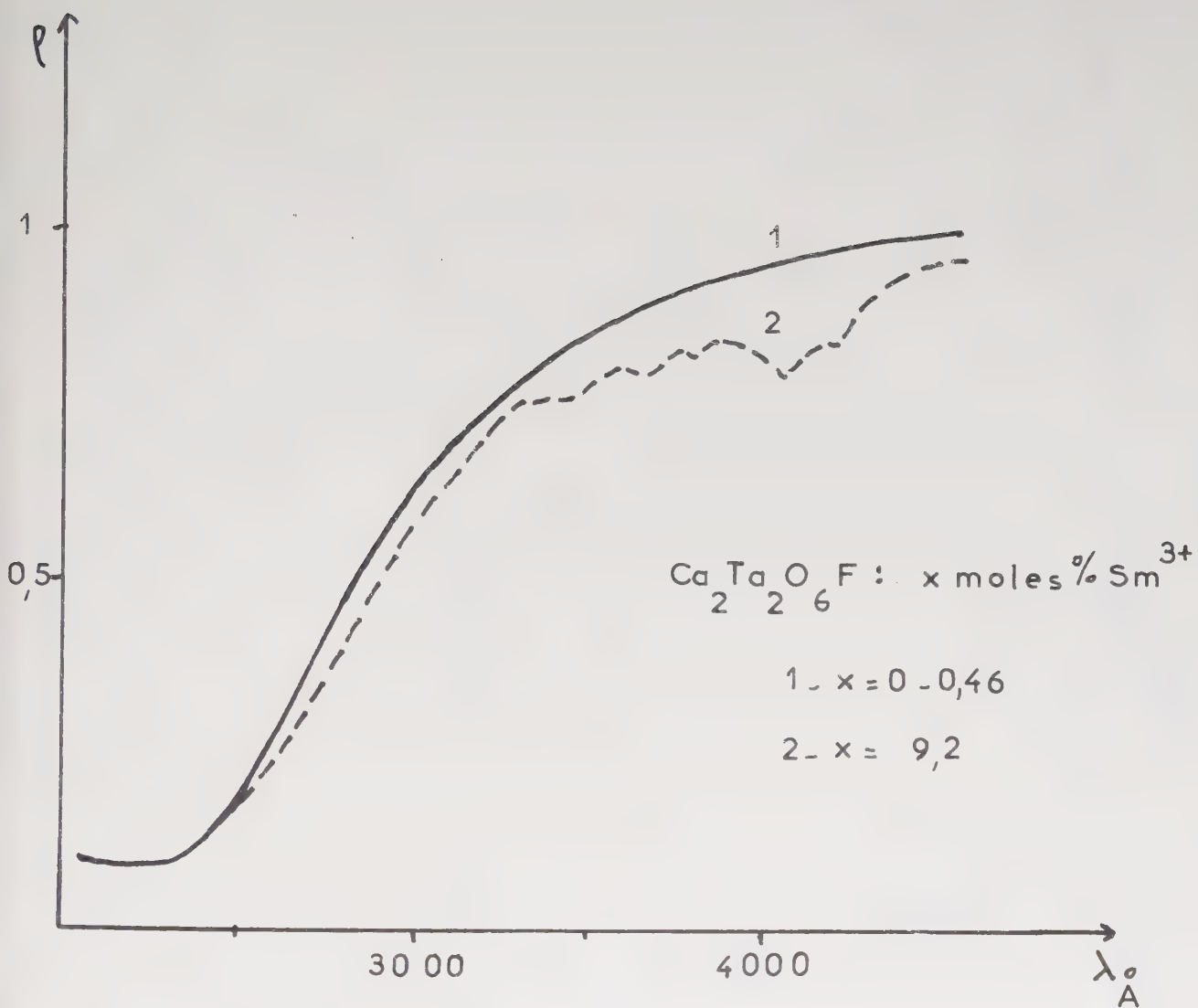


Fig.24

Spectres de Réfexion Diffuse

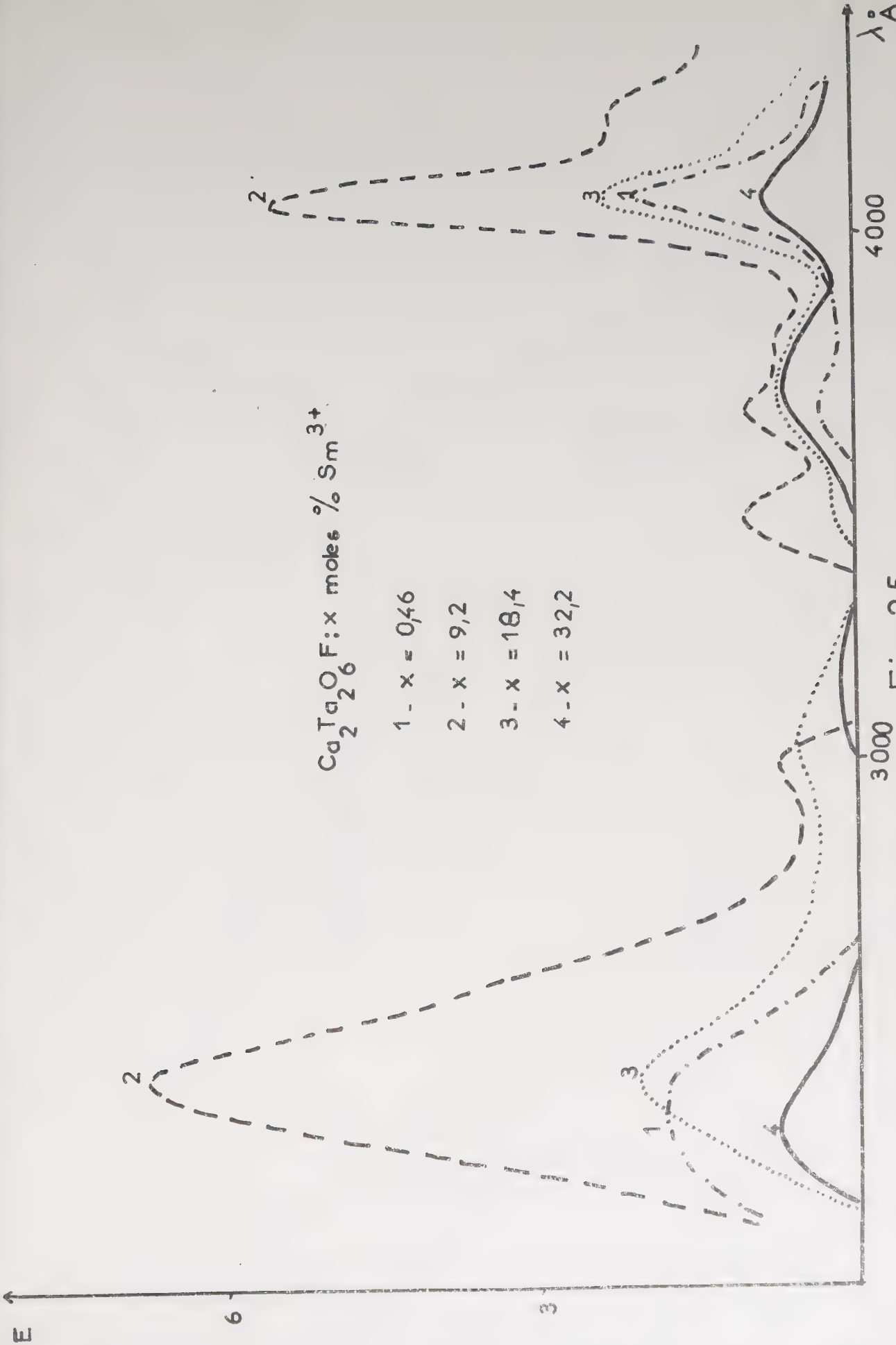


Fig.25

Spectres d'excitation

$\lambda_{\text{exc}} = 2537 \text{ \AA}$
 $T = -196^\circ \text{C}$

$\text{CaTa}_2\text{O}_6\text{F}_x$; x moles Sm^{3+}

1 - x = 4,6

2 - x = 9,2

3 - x = 32,2

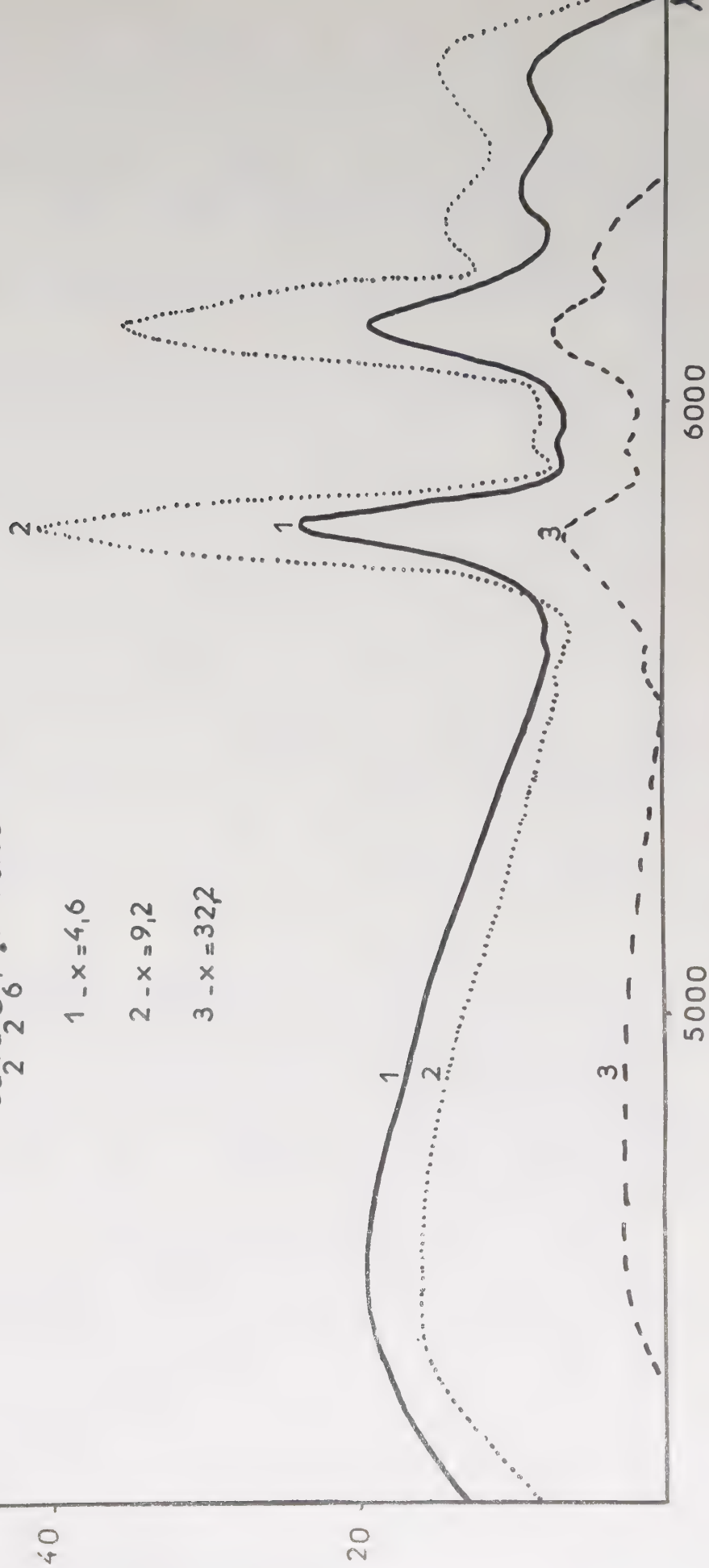


Fig.26 Spectres d'émission

constate, comme nous l'avons vu précédemment, la présence à côté de la bande bleue du réseau, de raies orangées caractéristiques de l'ion Sm^{3+} .

Lorsque la concentration en samarium croît on observe :

1°) Un déplacement du maximum de la bande bleue de 4550 à 4850 Å (figure 26) et surtout une diminution de cette émission dès l'addition de petites quantités d'activant (fig. 27₁).

2°) L'apparition d'un spectre de raies dont la position reste fixe mais dont l'intensité passe par un maximum pour la teneur 9,2 moles % de Sm^{3+} (fig. 27₂).

Influence de la température.

Les spectres obtenus pour le composé le plus luminescent 9,2 moles % de Sm^{3+} sont représentés figure 28 à deux températures.

Lorsqu'on réchauffe à partir de -196°C les différents produits on constate :

1°) que l'émission bleue ($\lambda = 4600 \text{ Å}$) diminue pour s'éteindre à 20°C et ceci quelle que soit la concentration en samarium (figure 29). En effet si l'on rapporte à 100 l'ordonnée maximale de chacune des courbes de cette figure, on obtient aux erreurs d'expérience près une seule et même courbe qui est aussi celle du fluoxytantalate de calcium pur. L'extinction thermique de l'émission n'est donc pas affectée par l'addition de samarium.

2°) que l'intensité des raies orangées passe par un maximum situé vers 20°C pour le produit à 9,2 moles % Sm^{3+} , et s'annule vers 300°C (figure 30).

b) Diverses excitations.

Il a semblé intéressant de comparer les spectres d'émission étudiés sous excitation par $\lambda = 2537, 3650$ et $4047 \text{ \AA}$ (longueur d'onde qui se trouve dans une bande d'absorption de Sm^{3+}) (figure 31).

Les raies sont toujours aux mêmes longueurs d'onde. Si l'on compare les intensités relatives I/I_{100} des raies du samarium sous les trois excitations on constate que l'intensité de la raie $\lambda = 5780 \text{ \AA}$ diminue notablement alors que celle de la raie $\lambda = 6550 \text{ \AA}$ augmente (tableau 27).

TABLEAU 27

LONGUEURS D'ONDE EMISES	5780 $\text{\AA}$	6110 $\text{\AA}$	6550 $\text{\AA}$
I/I_{100} pour $\lambda_{\text{excit}} = 2537 \text{ \AA}$	100	90	33
I/I_{100} pour $\lambda_{\text{excit}} = 3650 \text{ \AA}$	90	100	68
I/I_{100} pour $\lambda_{\text{excit}} = 4047 \text{ \AA}$	40	100	95

Les variations relatives d'intensité constatées pourraient s'expliquer en admettant que suivant la radiation excitatrice, l'ion Sm^{3+} est excité de façon sélective à des niveaux supérieurs différents ; dans ce cas les variations d'intensités observées devraient être attribuées aux différences de probabilité des transitions entre chacun de ces états excités et les niveaux supérieurs des transitions optiques responsables de l'émission.

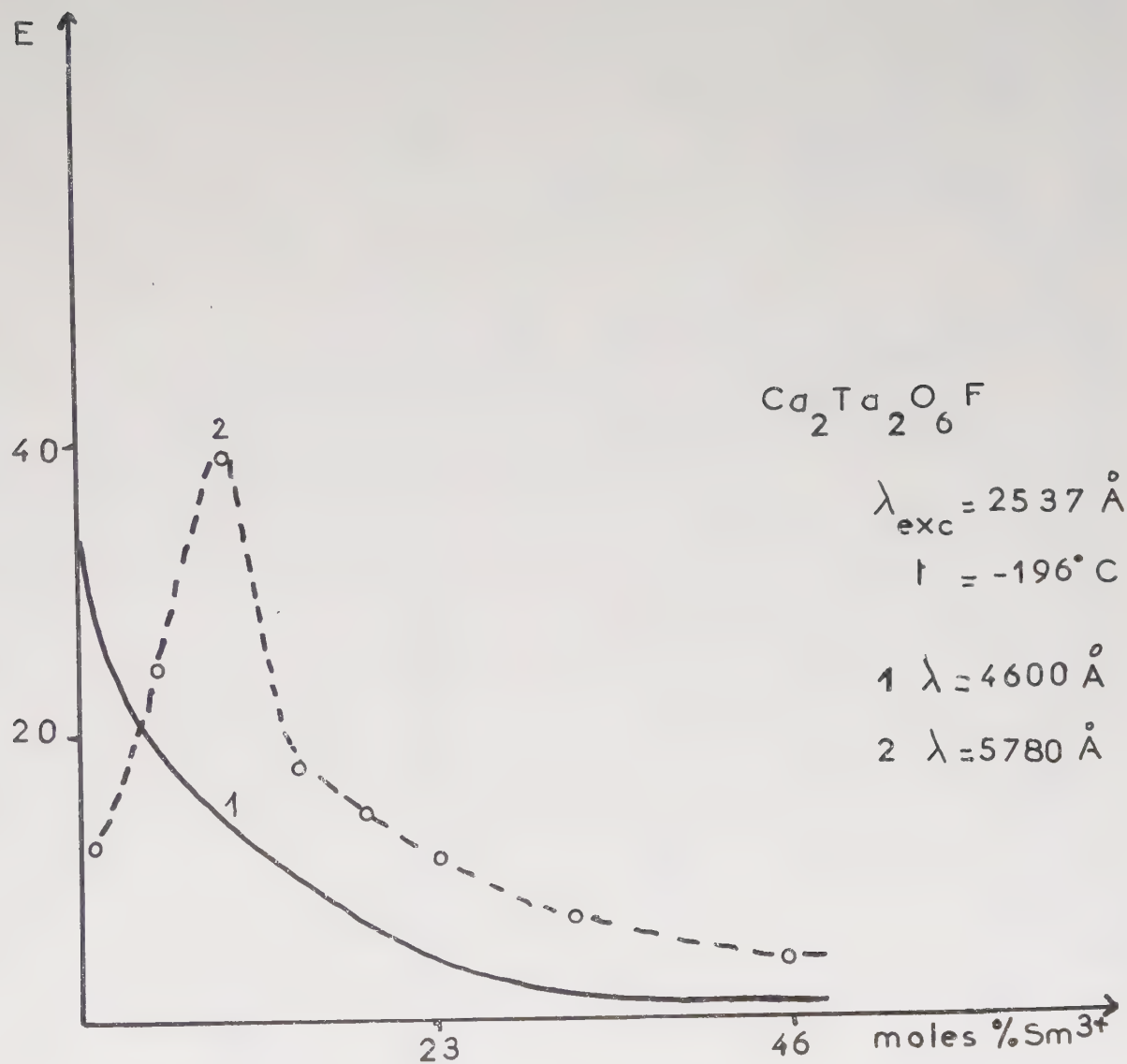


Fig.27

Variation de l'émission avec la concentration

$\lambda_{\text{exc}} = 2537 \text{ \AA}$

$\text{CaTaO}_6\text{F: 9,2 moles \% Sm}^{3+}$

1 - $T = -196^\circ\text{C}$

2 - $T = +20^\circ\text{C}$

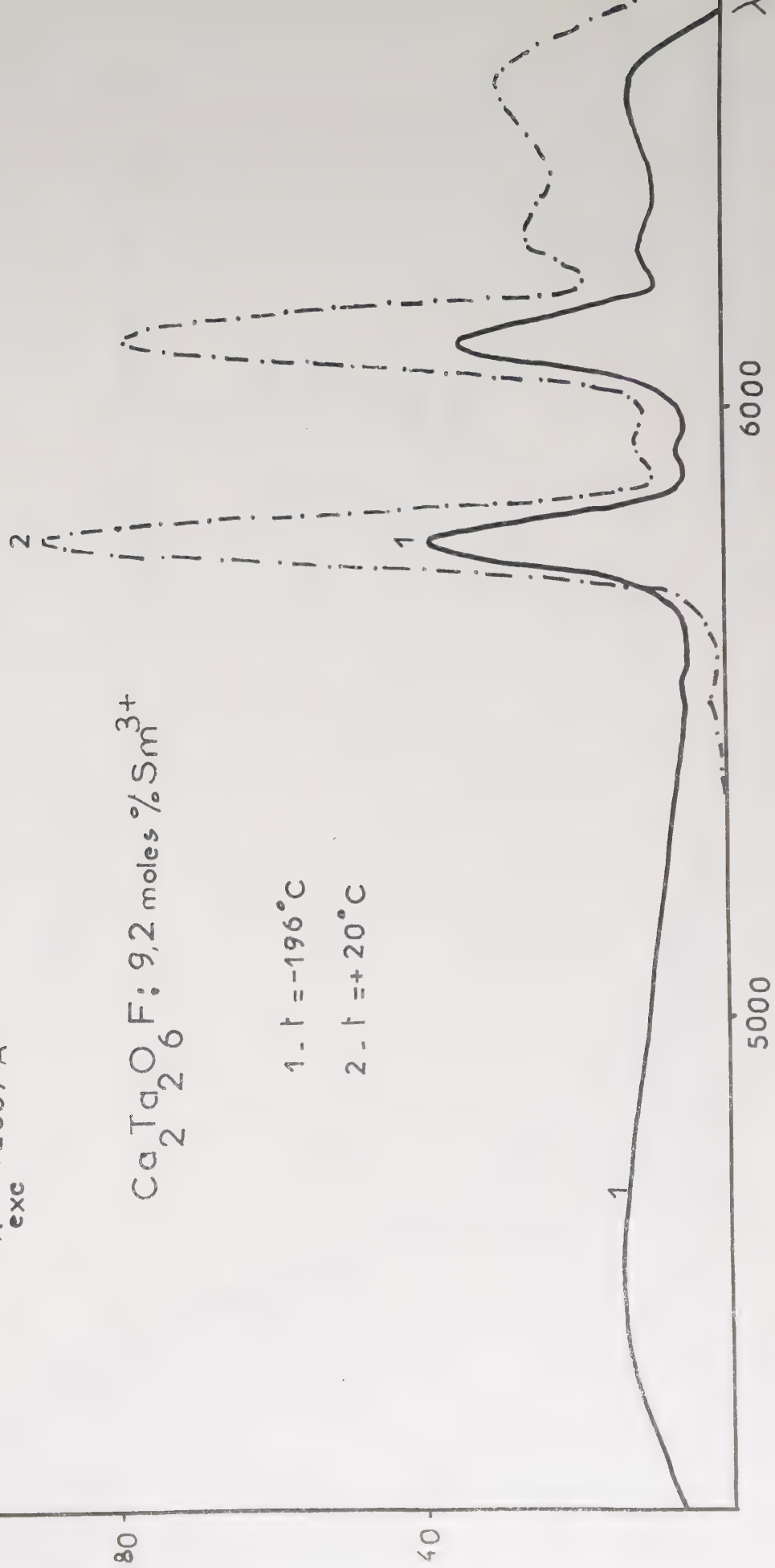
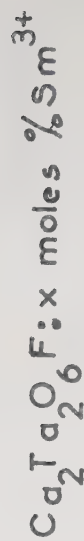


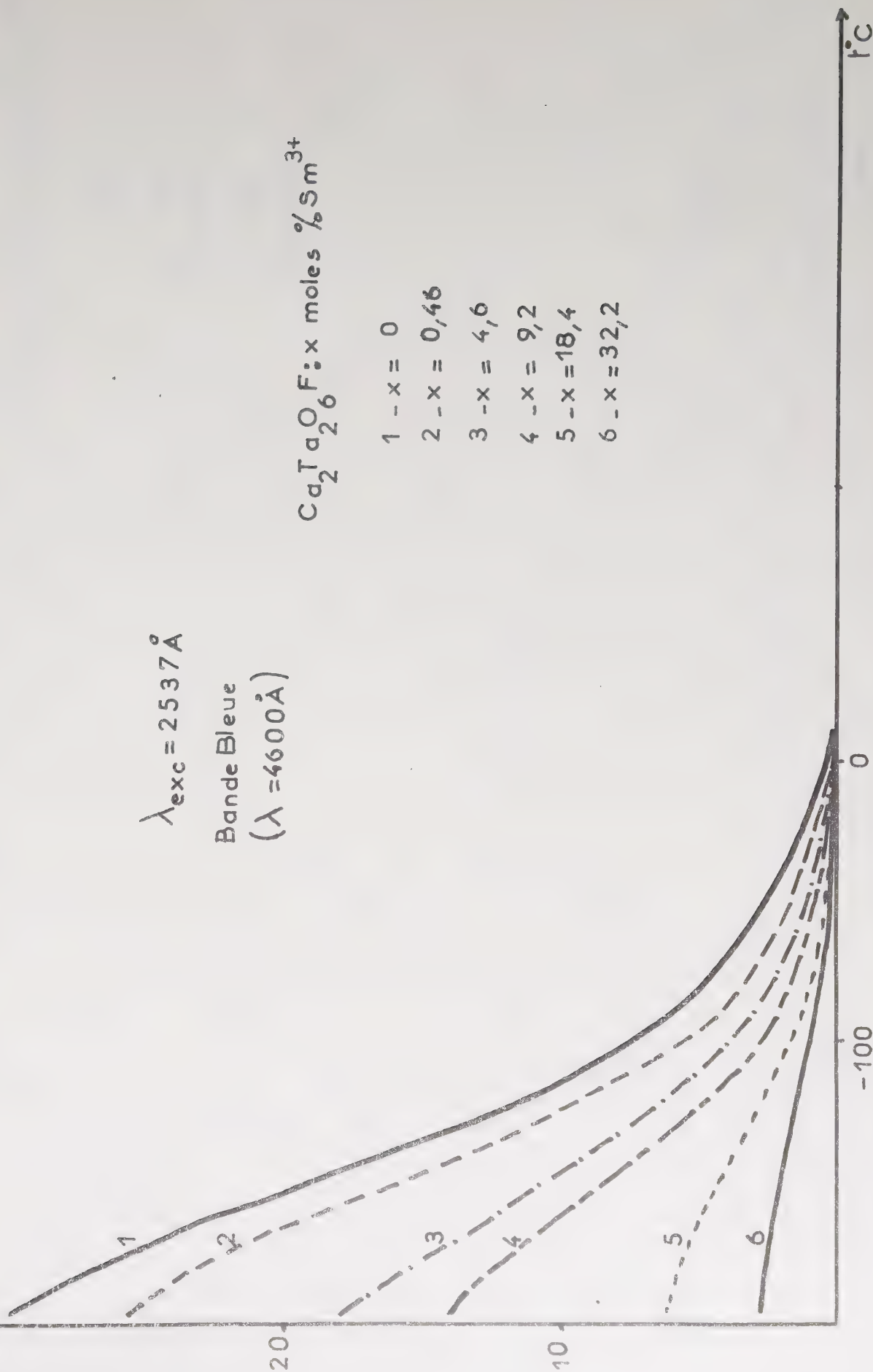
Fig. 28 Spectres d'émission

$$\lambda_{exc} = 2537 \text{ \AA}$$

Bande Bleue
($\lambda = 4600 \text{ \AA}$)



- 1 - x = 0
- 2 - x = 0,46
- 3 - x = 4,6
- 4 - x = 9,2
- 5 - x = 18,4
- 6 - x = 32,2



Variation de l'émission avec la température

Fig. 29

$\lambda_{exc} = 2537 \text{ \AA}$

Raie Orangée
($\lambda = 5780 \text{ \AA}$)

$\text{CaTa}_2\text{O}_6 \text{ F: } x \text{ moles } \% \text{ Sm}^{3+}$

1 - $x = 0,46$

2 - $x = 4,6$

3 - $x = 9,2$

4 - $x = 18,4$

5 - $x = 32,2$

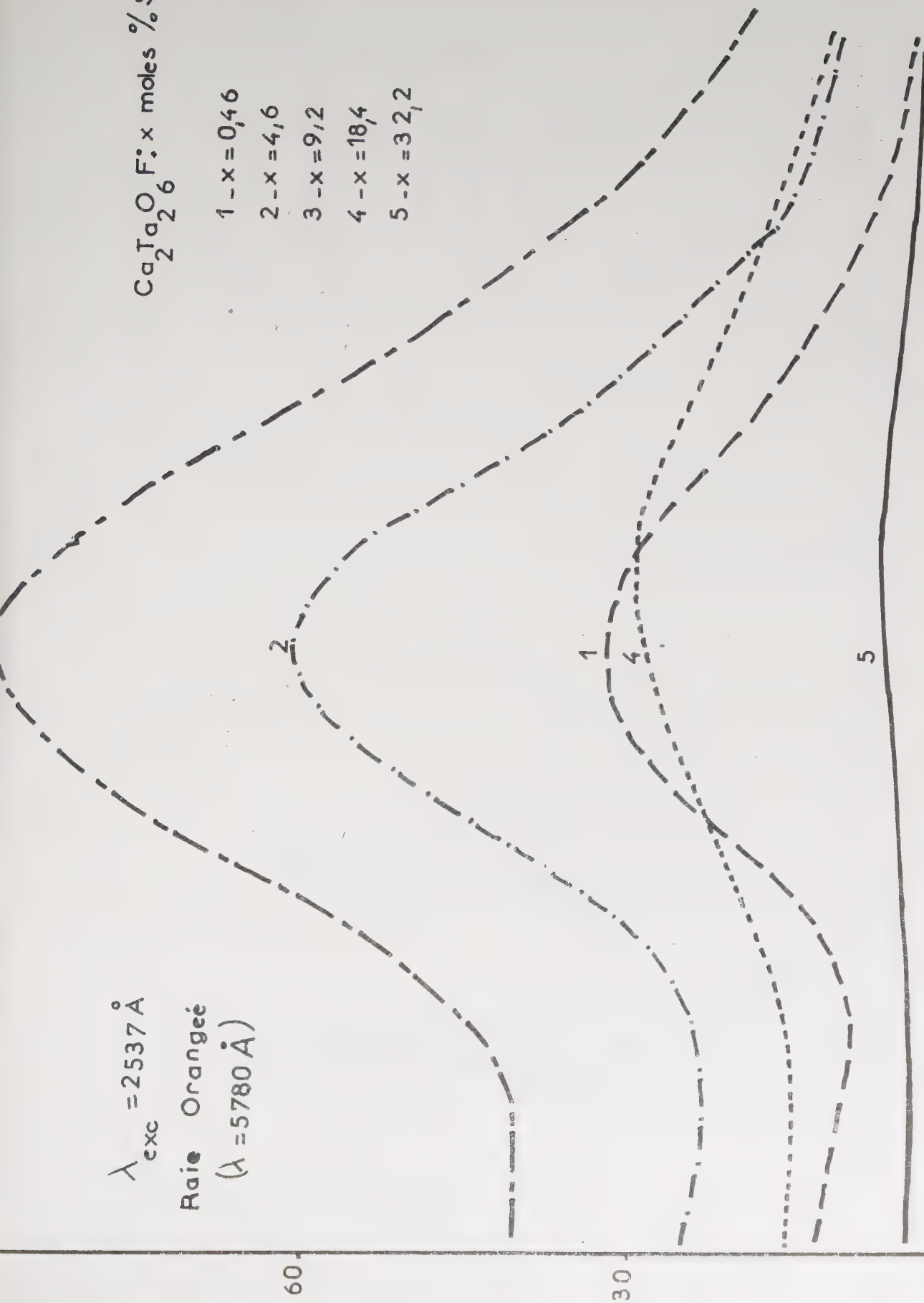


Fig. 30 Variation de l'émission avec la température

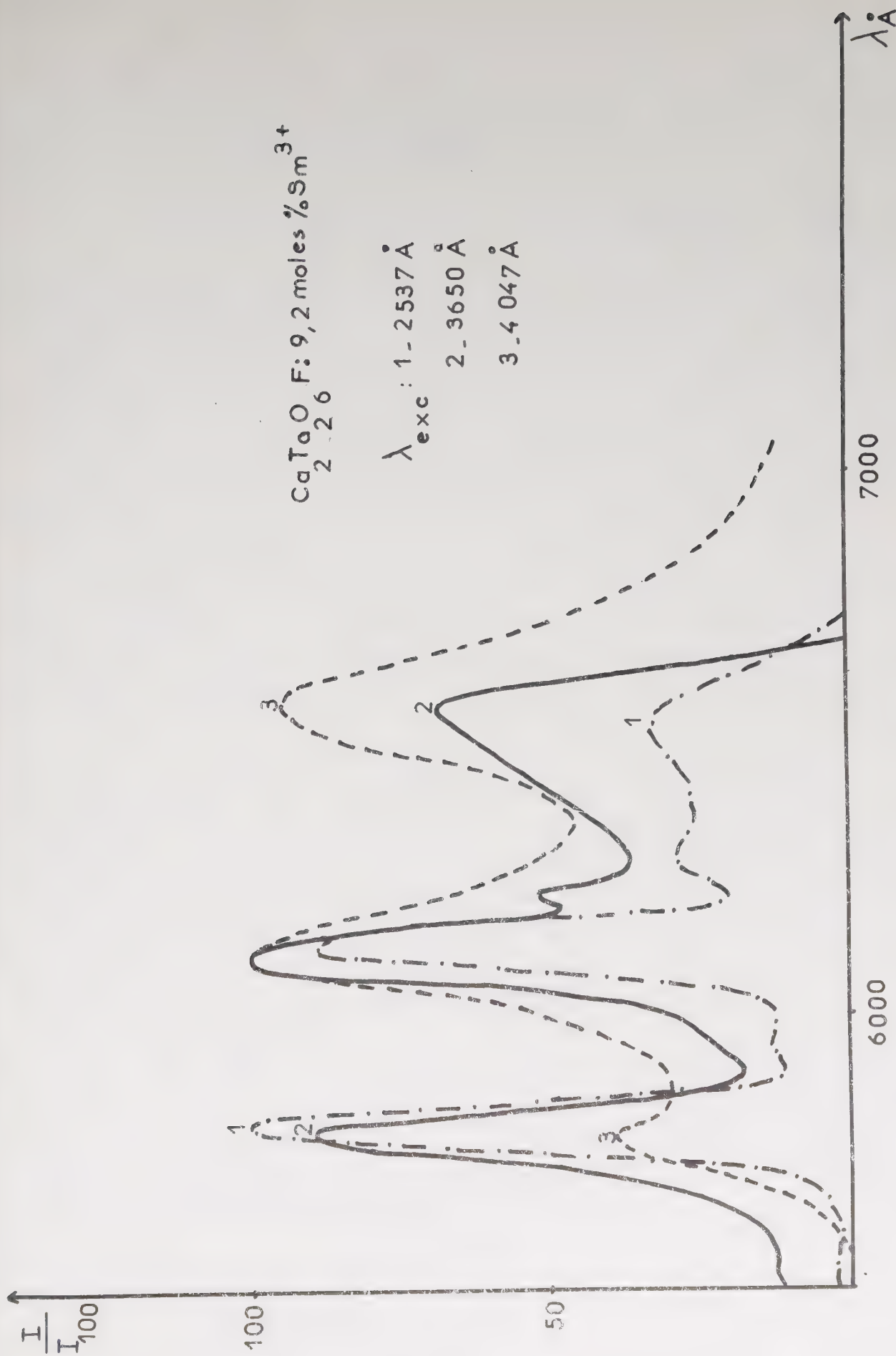


Fig.31 Spectres d'émission

c) Essai d'interprétation.

Première hypothèse : le transfert d'énergie.

L'étude de la variation thermique sous excitation par $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ montre que la fluorescence du samarium augmente dans le même domaine de température que celui dans lequel celle du tantalate décroît, d'autre part on ne constate pas de variation importante de l'absorption dans cette région lorsqu'on passe du réseau pur aux produits contenant du samarium. Ce fait peut nous conduire à penser, comme BOTDEN (44) à propos des tungstates, qu'il s'agit d'un transfert d'énergie des centres bleus du réseau du fluoxytantalate aux centres samarium orangés.

Entre deux températures on peut définir un rendement de transfert d'énergie par le rapport de l'accroissement du nombre de photons émis par les centres samarium à la diminution correspondante de ceux qu'émet le tantalate.

A partir de la courbe de répartition spectrale de l'énergie de fluorescence $E_{\lambda} = f(\lambda)$, nous avons déterminé la variation avec la longueur d'onde du nombre de photons émis par unité d'intervalle spectral $E/h\nu$ en traçant la courbe $E_{\lambda} \times \lambda = f(\lambda)$. L'aire de cette dernière courbe a ensuite été mesurée en séparant le domaine de l'émission orangée du samarium de celui de l'émission bleue du tantalate ce qui a donné, à un facteur multiplicatif près, les nombres de photons cherchés. Les résultats ont été rassemblés dans le tableau 28.

On constate que pour le produit à 9,2 moles % le rendement serait de 130 %, alors qu'en aucun cas il ne peut dépasser l'unité. Pour avoir une idée plus nette du phénomène, nous avons étudié le spectre d'émission du produit à 9,2 moles % à la température de -65°C et déterminé comme précédemment la courbe $E_{\lambda} \times \lambda = f(\lambda)$.

TABLEAU 23

Moles % Sm^{3+}	0	0,46	4,6	9,2	18,4	32,2
Nombre de photons bleus	43	23	20	17	4	2,6
Nombre de photons orangés		3	9	17	4	3,6
Nombre total de photons	43	26	29	34	8	6,2

$t = -196^{\circ}\text{C}$

Moles % Sm^{3+}	0	0,46	4,6	9,2	18,4	32,2
Nombre de photons orangés		4	18	39	6,6	4,3

$t = +20^{\circ}\text{C}$

Moles % Sm^{3+}	0	0,46	4,6	9,2	18,4	32,2
Rendements en %		4,4	40	130	64	29,5

Rendements de transfert (en %) entre -196°C et $+20^{\circ}\text{C}$

Les résultats obtenus sont alors les suivants :

Nombre de photons orangés 23	Nombre total 26,5
bleus 3,5	

Rendements : entre -196°C et -65°C

$$R = 100 \times \frac{6}{13,5} = 44,5 \%$$

entre -65°C et +20°C

$$R = 100 \times \frac{16}{3,5} = 456 \%$$

On constate que les phénomènes semblent différents suivant les températures :

- entre -196°C et -65°C.

Le rendement serait de 44 % ce qui semble logique car le transfert d'activation du réseau aux centres samarium doit être accompagné d'une perte d'énergie c'est-à-dire de photons. On peut donc supposer que dans cet intervalle de température l'hypothèse d'un transfert peut être acceptable.

- entre -65°C et +20°C.

Dans cet intervalle de température, le rendement calculé serait très supérieur à l'unité ce qui exclut l'hypothèse d'un seul transfert.

Deuxième hypothèse : Absorption de l'énergie dans les centres samarium.

On est donc conduit à penser que non seulement l'absorption directe de l'énergie excitatrice peut avoir lieu dans les centres samarium, en accord avec les spectres d'absorption et d'excitation,

mais qu'elle constitue le mécanisme principal de l'émission orangée tout au moins à la température ordinaire. Cette conclusion semble confirmée par le fait que l'extinction thermique de l'émission propre du fluoxytantalate n'est pas affectée par l'addition de samarium ce qu'il faudrait attendre dans l'hypothèse d'un transfert.

III. 4. ETUDE DU FLUOXYTANTALATE DE CALCIUM ACTIVE PAR Eu^{3+} (45).

Les produits ont été préparés comme indiqué dans le paragraphe III. 2. 1. avec une concentration en activant variant de 0 à 20 moles %. Les diagrammes Debye-Scherrer ont été établis pour tous les échantillons. Jusqu'à 20 moles %, on observe les raies de $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$ c'est-à-dire celles d'une phase cubique type pyrochlore. Il semble que l'oxyde d'euprimum présent alors en assez faible quantité entre en solution solide, se substituant au calcium. Les rayons des deux ions sont assez voisins (Eu^{3+} : 1,13 Å, Ca^{2+} : 1,06 Å). Par contre, à partir de 20 moles %, il apparaît une raie supplémentaire et l'intensité de cette raie croît lorsque la teneur en Eu^{3+} augmente. Il se forme probablement une phase nouvelle.

Seuls les produits de concentration en euprimum inférieure à 20 moles % pour lesquels il n'y a qu'une seule phase ont été étudiés.

III. 4. 1. ETUDE OPTIQUE.

III. 4. 1. 1. Spectres d'excitation (fig. 32).

Le spectre présente à la température ordinaire un maximum principal situé à $\lambda = 2950 \text{ Å}$, un maximum secondaire situé à 2700 Å et une série de pics beaucoup plus faibles entre 3500 et 4650 Å. Enfin il y a, du côté des courtes longueurs d'onde, une faible bande vers 2300 Å qui est vraisemblablement la bande du réseau. A la température de l'azote liquide, les deux premiers maximums ont à peu près la même intensité.

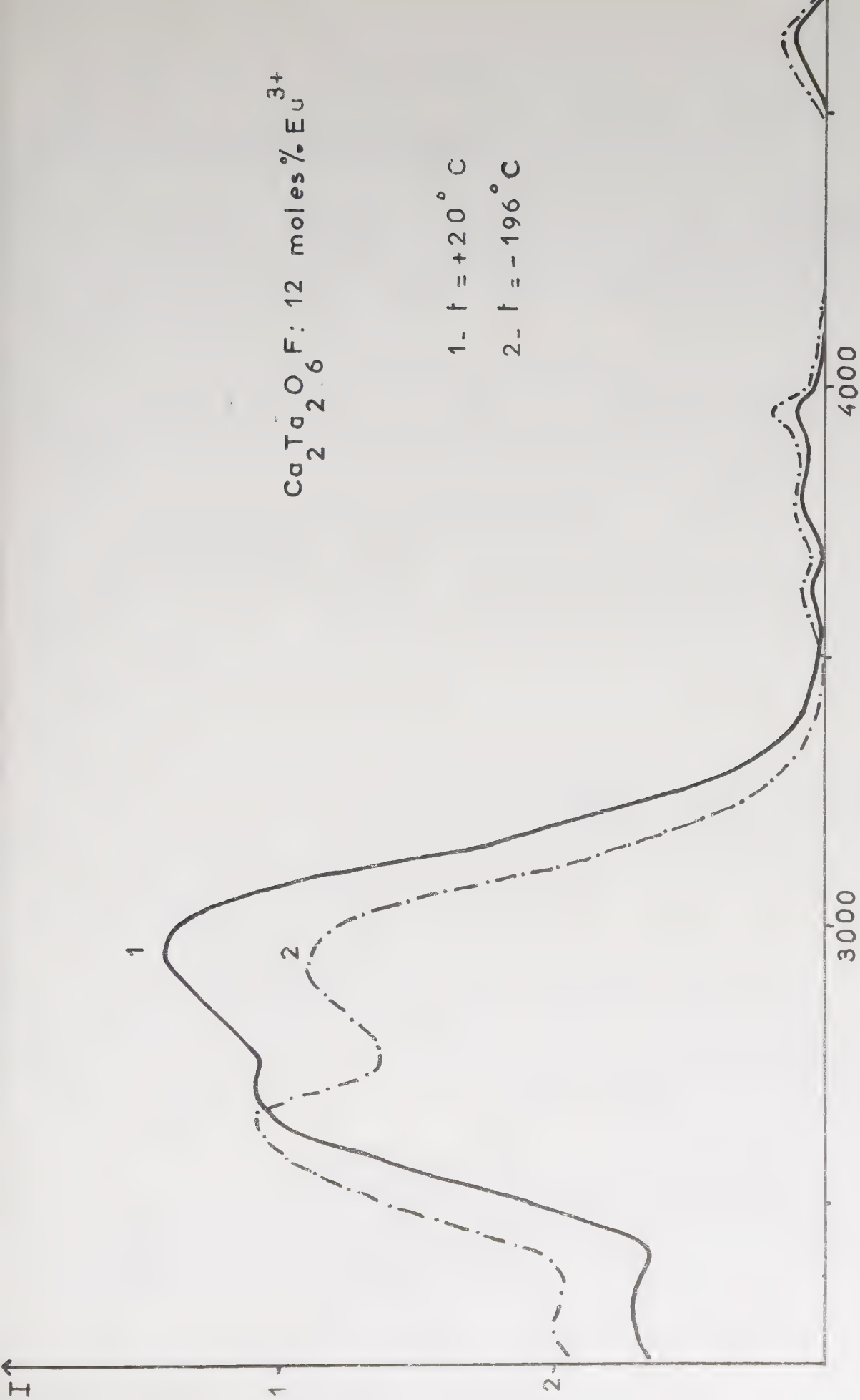


Fig. 32 Spectres d'excitation



III. 4. 1. 2. Spectres de Réflexion Diffuse (fig. 33).

Pour le produit contenant 12 moles % Eu^{3+} le spectre fait apparaître, outre l'absorption fondamentale du réseau, absorption qui est totale au-dessous de $2400 \text{ \AA}$, une bande entre 3500 et $4000 \text{ \AA}$ qui est caractéristique de l'ion Eu^{3+} .

Si les bandes d'absorption de plus courte longueur d'onde ne peuvent être résolues dans la large bande du fluoxytantalate, on remarque néanmoins au voisinage de $3050 \text{ \AA}$ une absorption plus intense.

III. 4. 1. 3. Spectres d'émission.

D'après l'examen des spectres d'excitation, on peut noter que, pour une source excitatrice $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ les conditions sont plus favorables que pour $\lambda = 3650 \text{ \AA}$. C'est donc cette radiation excitatrice $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ qui a été utilisée.

Le spectre d'émission effectué à -196°C , est représenté figure 34, 35 et 36. On distingue une bande bleue due au réseau, deux raies faibles dans le jaune vert dues à Eu^{3+} ainsi que des raies orangées très intenses également dues à l'euporium. La position de ces raies figure dans le paragraphe III. 2.

En ce qui concerne l'intensité des raies c'est celle située à $\lambda = 5720 \text{ \AA}$ qui est, de beaucoup, la plus intense, viennent ensuite par ordre d'intensité décroissante, les raies 6120 , 6330 et $5920 \text{ \AA}$; celles situées vers 6550 et $7080 \text{ \AA}$ sont nettement moins intenses que les précédentes.

La figure 34 indique nettement que l'intensité de la bande bleue est négligeable devant celle des raies orangées. C'est pourquoi les figures 35 et 36 représentent chacune de ces émissions avec une échelle d'énergie différente.

Influence de la concentration.

L'influence de ce facteur a été examiné successivement sur la bande bleue puis sur les raies orangées observées à -196°C pour des produits à différentes teneurs en europium.

Bande bleue.

L'introduction d'activant dans le réseau pur ne modifie pas sensiblement la position du maximum d'émission de la bande bleue qui reste situé à $4500 \text{ \AA}$.

La courbe 37₁ montre comment varie avec la concentration en europium l'intensité de ce maximum. Elle décroît brutalement lorsqu'on introduit de faibles quantités d'europium dans le produit pur et diminue ensuite lentement pour des teneurs plus élevées.

Raie orangée.

La figure 37₂ indique comment varie, avec la concentration, l'intensité de la raie dont le maximum est situé à $\lambda = 5720 \text{ \AA}$ (les figures concernant les autres raies présentent la même allure). Cette courbe présente un maximum pour une teneur de 12 moles % Eu^{3+} .

Lorsqu'on prolonge cette courbe pour des concentrations supérieures à 20 moles %, on obtient un deuxième maximum vers 22 moles %, qui est vraisemblablement dû à la présence d'une deuxième phase ; comme il a été signalé plus haut nous n'avons réalisé l'étude spectrale que sur la première phase.

Influence de la température.

Sur la figure 38₁ on voit l'évolution de l'intensité du maximum de la bande bleue ($\lambda = 4500 \text{ \AA}$) en fonction de la température. Lorsqu'on fait croître la température depuis -196°C , cette intensité

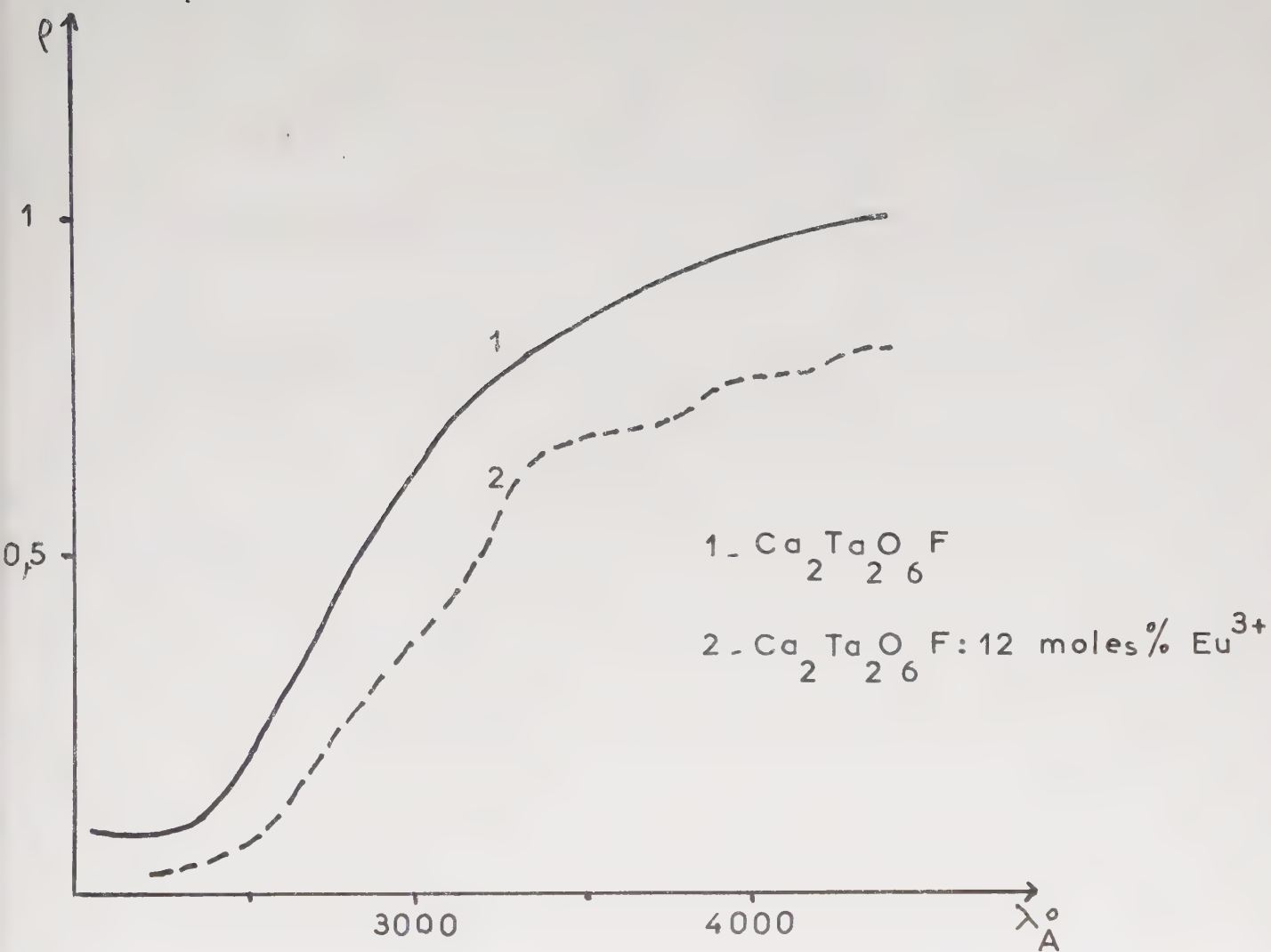
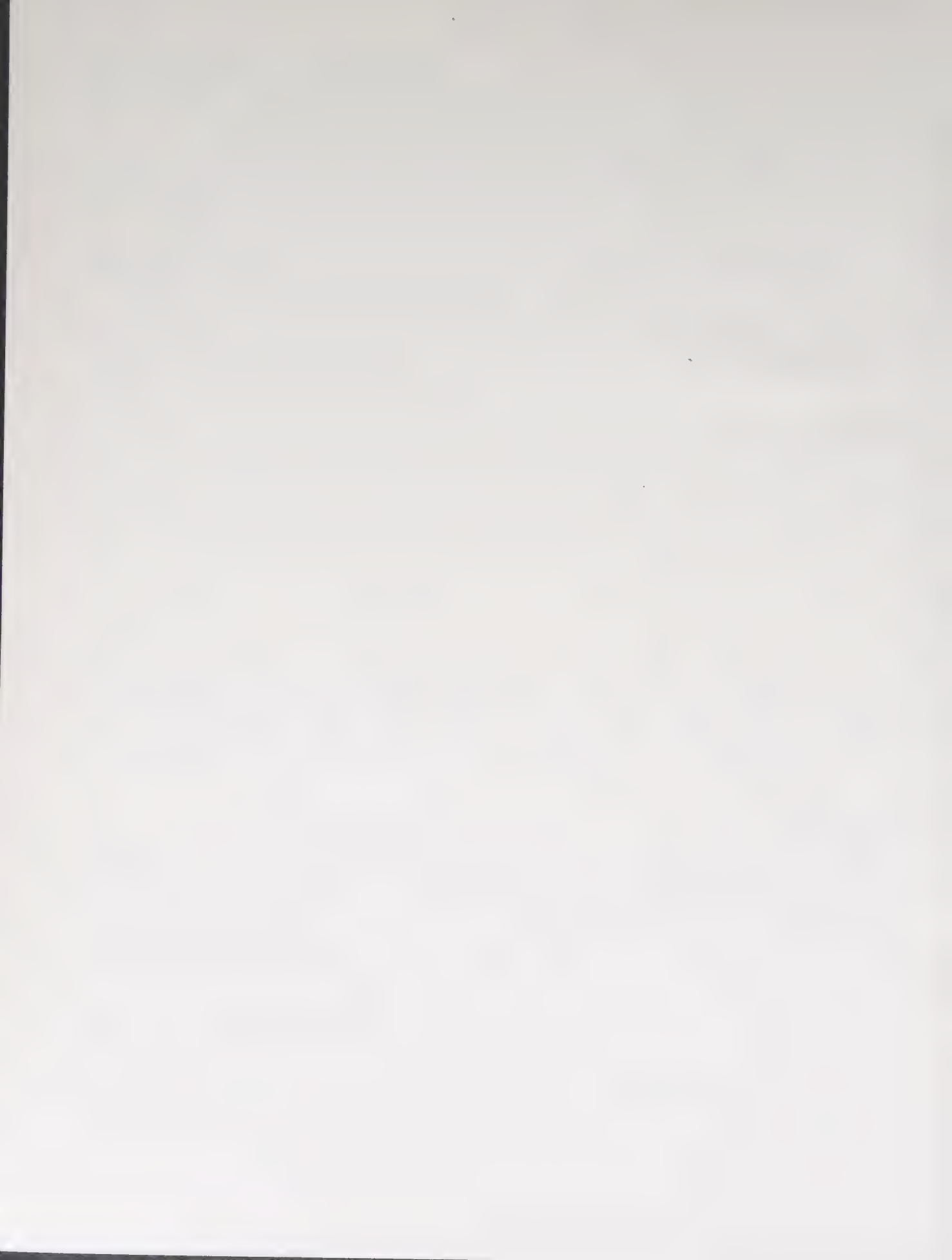


Fig. 33

Spectres de Réflection Diffuse



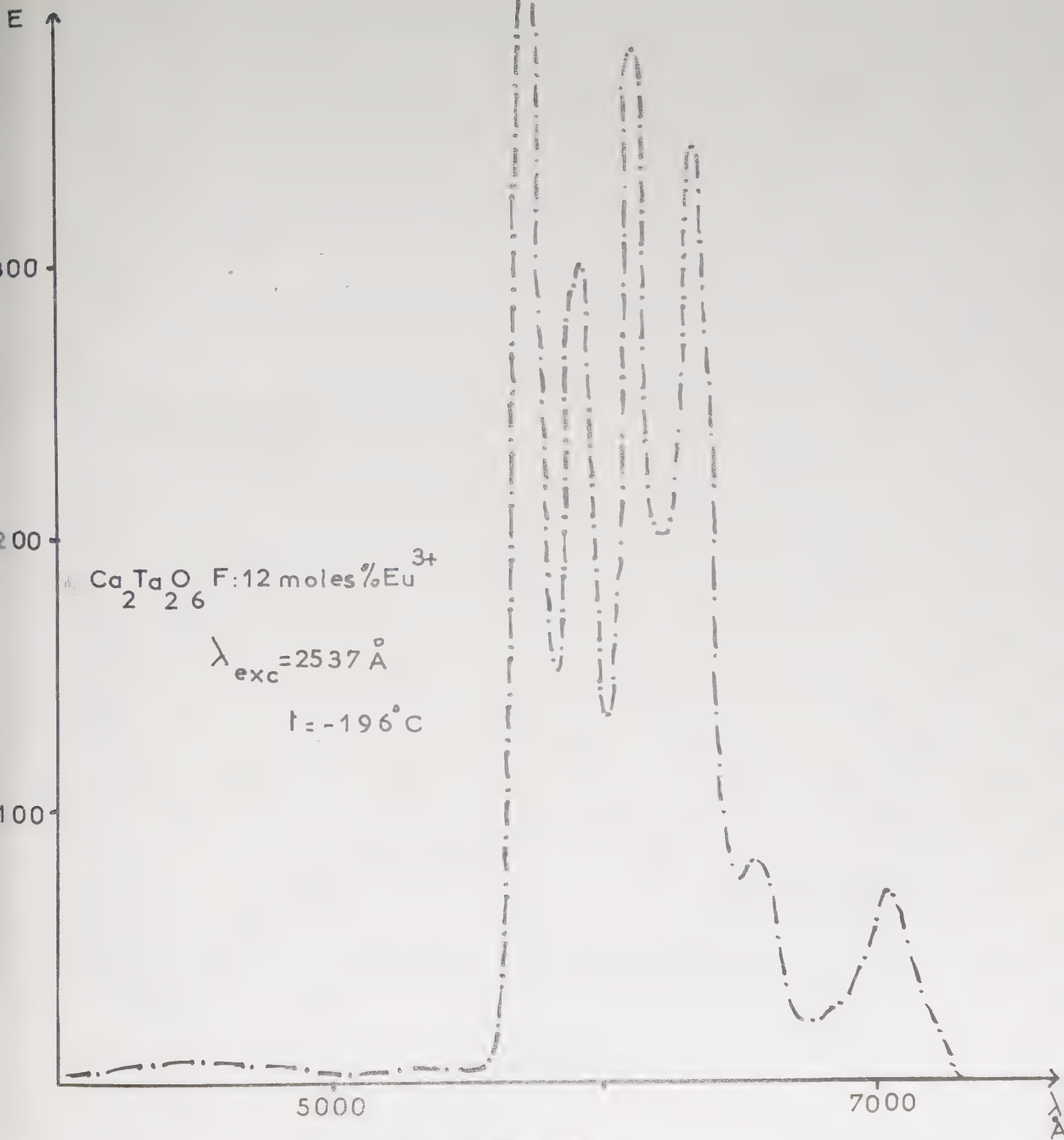


Fig. 34

Spectre d'émission



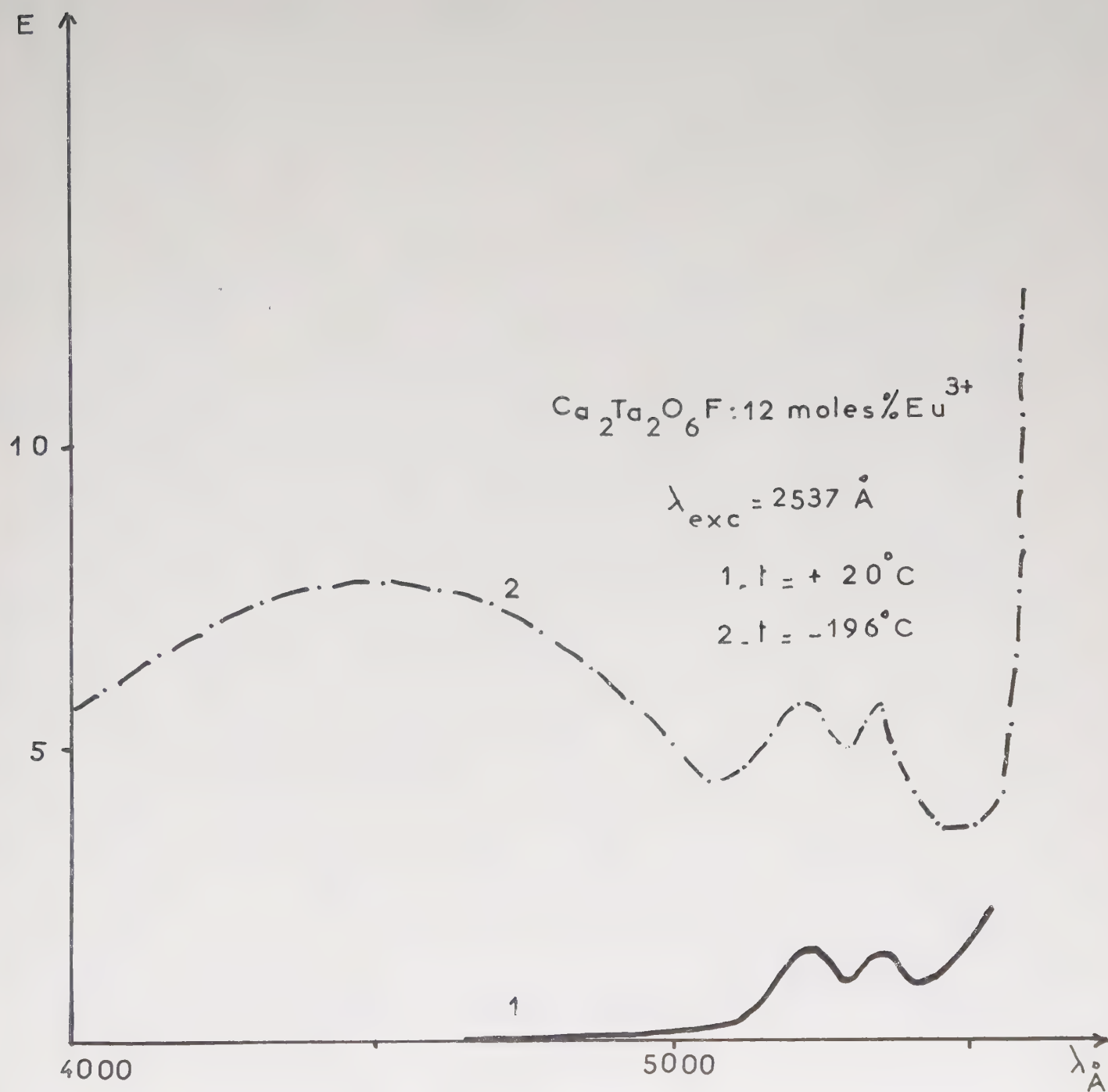


Fig. 35

Spectres d'émission

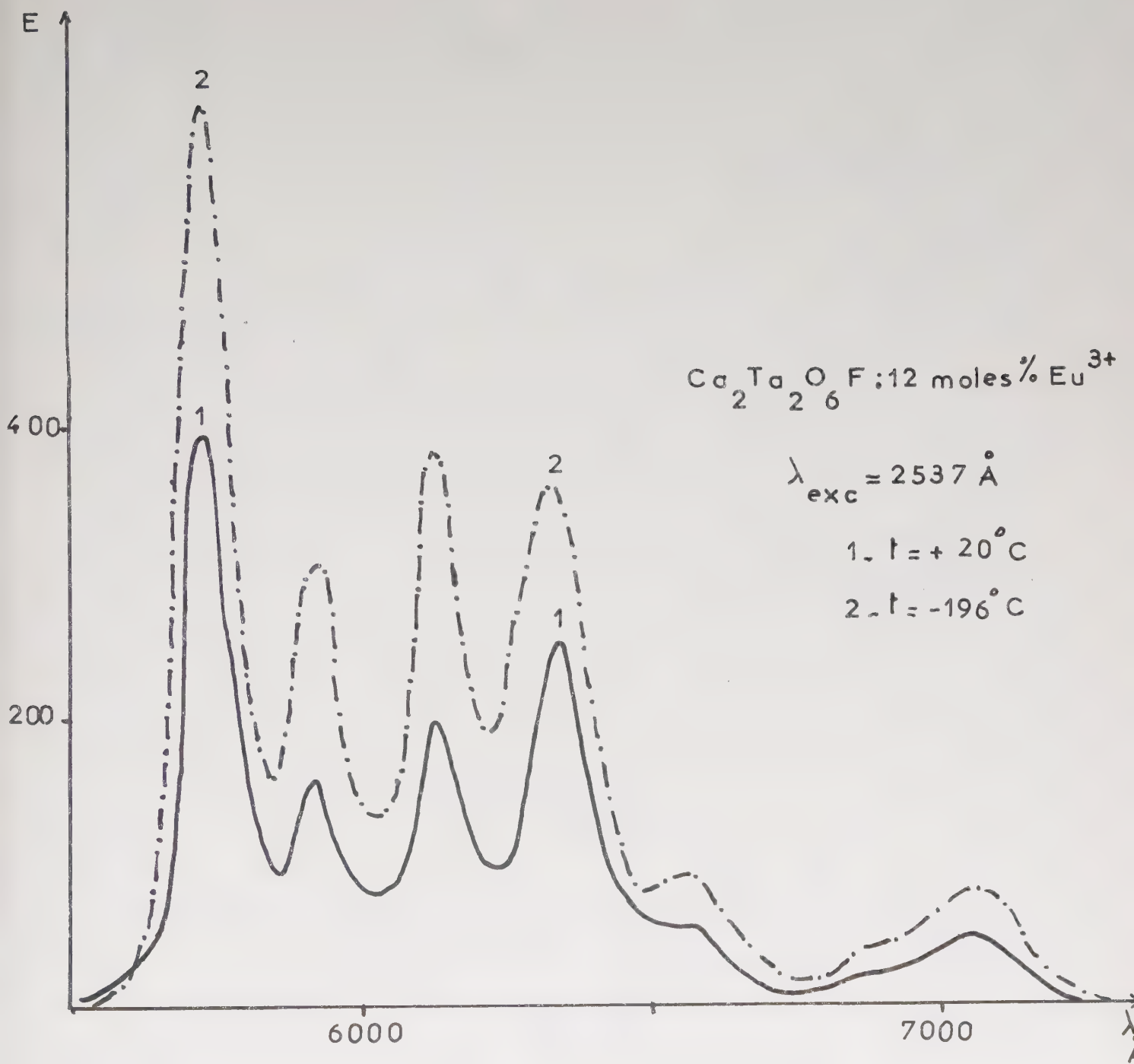


Fig. 36

Spectres d'émission

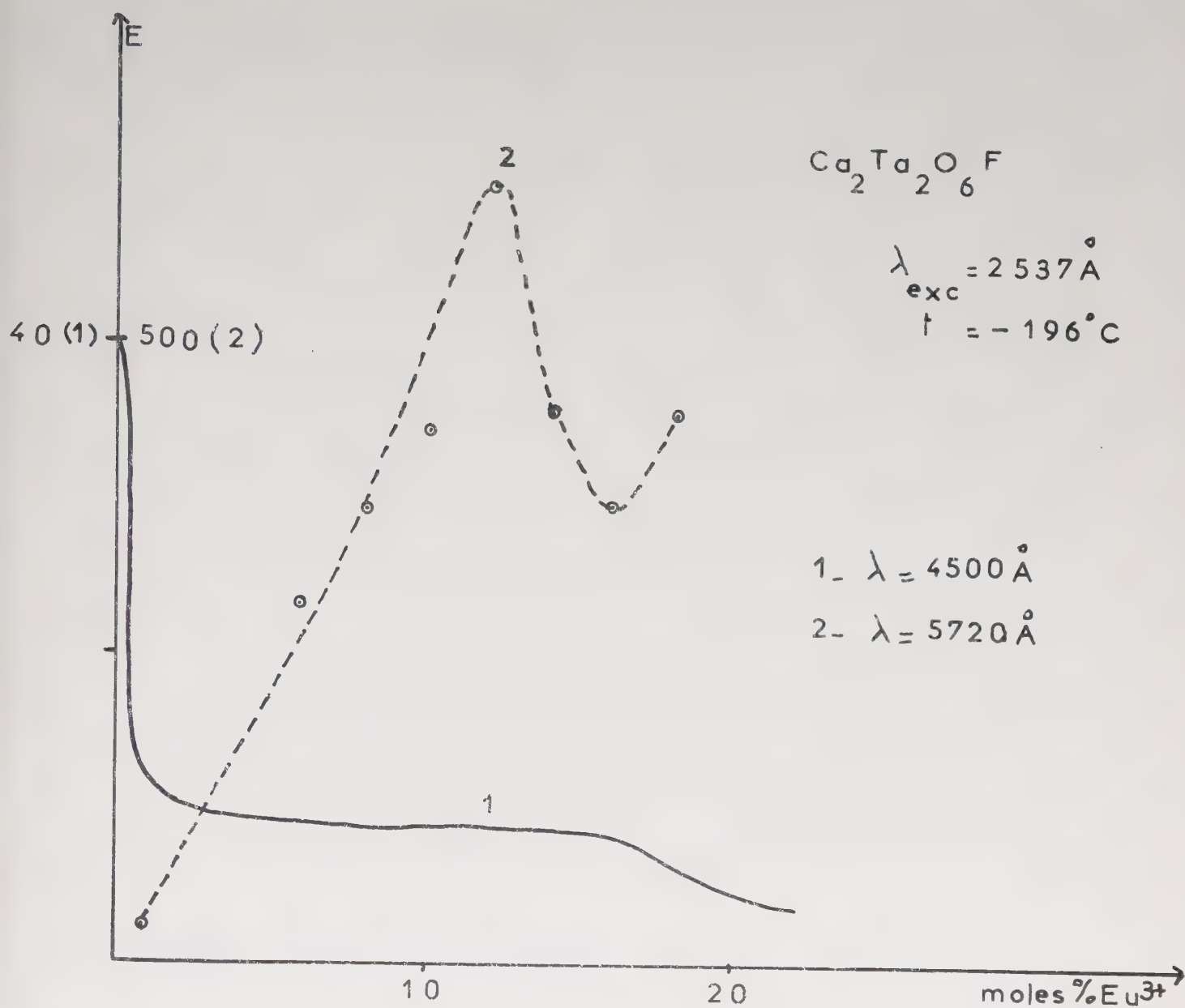


Fig. 37

Variation de l'émission avec la concentration

décroît constamment pour être nulle à la température ordinaire. Ce résultat est identique à celui obtenu pour le produit pur.

Les courbes 2, 3 et 4 de la figure 38 montrent la variation thermique des raies situées à 5720, 6120 et 6330 Å du produit contenant 12 moles % Eu^{3+} (des courbes analogues effectuées pour d'autres teneurs en europium présentent la même allure). On remarque que la courbe 2 relative à la raie $\lambda = 5720 \text{ Å}$ présente, lorsqu'on élève la température de -196°C à -100°C une décroissance assez prononcée ; si l'on continue à faire croître la température, la décroissance est plus lente, ce qui se traduit sur la courbe par un changement de pente. Il en est de même pour les raies 6330 Å et 5920 Å. Par contre la courbe 3 relative à la raie $\lambda = 6120 \text{ Å}$ décroît plus régulièrement avec la température. L'allure de ces courbes explique les variations relatives d'intensité des différentes raies lorsqu'on passe de -196 à $+20^\circ\text{C}$ (figure 36).

Si l'on classe les quatre raies principales par ordre d'intensité décroissante on obtient :

$$\begin{array}{ll} t = -196^\circ\text{C} & \lambda = 5720, 6120, 6330 \text{ et } 5920 \text{ Å} \\ t = +20^\circ\text{C} & \lambda = 5720, 6330, 6120 \text{ et } 5920 \text{ Å} \end{array}$$

III. 4. 1. 4. Attribution des raies.

Une analyse détaillée de la structure du spectre a été effectuée à l'aide de notre montage d'étude de l'émission. Le galvanomètre de lecture a été remplacé par un picoampèremètre, ce qui a permis de réduire considérablement les fentes du monochromateur (dispersion moyenne dans l'orangé 150 Å/mm).

Nous avons essayé d'identifier les transitions responsables de l'émission en tenant compte de la décomposition due au champ cristallin.

Le terme fondamental de Eu^{3+} , nous l'avons vu plus haut, est le multiplet 7F_0 ($J = 0, 1, \dots, 6$). L'émission de fluorescence de cet ion est due principalement aux transitions entre les deux états excités 5D_0 et 5D_1 et les différents niveaux 7F_J . Les raies observées sont celles qui correspondent aux transitions entre 5D_0 et les niveaux 7F_0 , 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 et 7F_4 ainsi que les transitions ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$ et ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$.

On constate en outre que l'intensité de ces dernières est inférieure à celles des raies provenant de l'état 5D_0 et, qu'en général, les transitions qui aboutissent à des niveaux de nombre quantique J impair sont plus faibles que les autres. Ces résultats confirment les travaux antérieurs (4, 5) en ce qui concerne la nature des transitions et leurs intensités.

La raie la plus intense de longueur d'onde $5720 \text{ \AA}$ doit être attribuée à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ce qui détermine la position du niveau 5D_0 . Les autres raies issues de l'état 5D_0 s'interprètent bien en admettant que les états inférieurs des transitions sont les différents sous-niveaux de l'ion libre 7F_1 , 7F_2 , 7F_3 et 7F_4 décomposés par le champ cristallin. Sont consignés sur la figure 39, les différents sous-niveaux. On voit sur cette figure qu'il existe trois sous-niveaux correspondant à 7F_1 et cinq correspondant à 7F_2 . Ainsi, pour ces deux niveaux, la dégénérescence est complètement levée et l'on peut en conclure que la symétrie du site occupé par l'ion Eu^{3+} est peu élevée, au plus orthorhombique. Cette hypothèse est confirmée par la présence de la raie ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ dont l'intensité est particulièrement forte.

III. 4. 2. CALCUL DES PARAMETRES DE CHAMP CRISTALLIN .

Afin de déterminer avec plus de précision les longueurs d'onde des raies déjà identifiées et d'essayer d'observer toutes les composantes des niveaux 7F_3 et 7F_4 , le spectre a été étudié comme précédemment pour les oxydes de terre rare à l'aide du spectrographe à réseau ($\lambda_{\text{exc}} = 2537 \text{ \AA}$). Le spectre d'émission de l'euporium dans le fluoxytantalate est beaucoup plus complexe que celui obtenu avec le monochro-

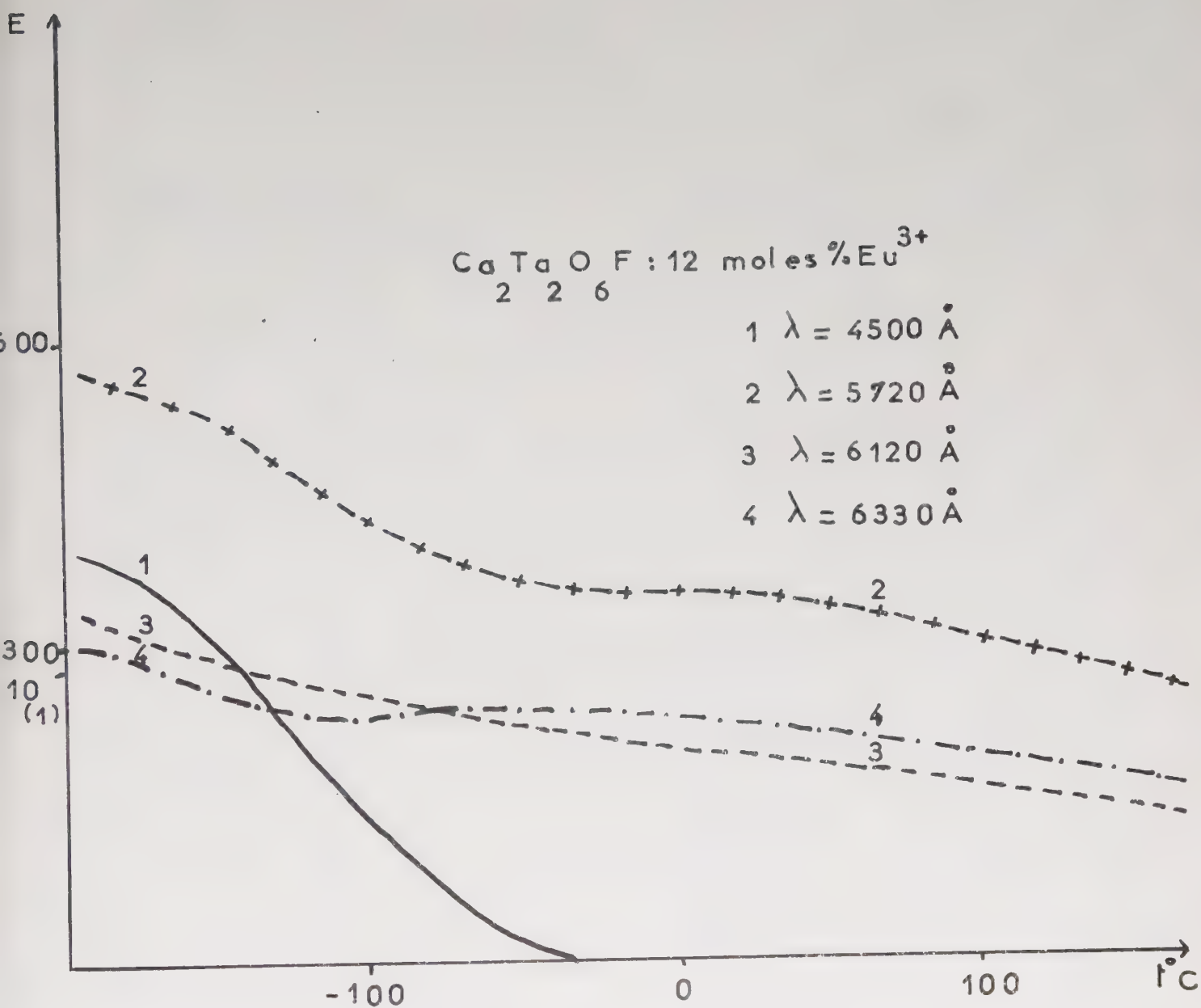


Fig. 38

Variation de l'émission avec la température

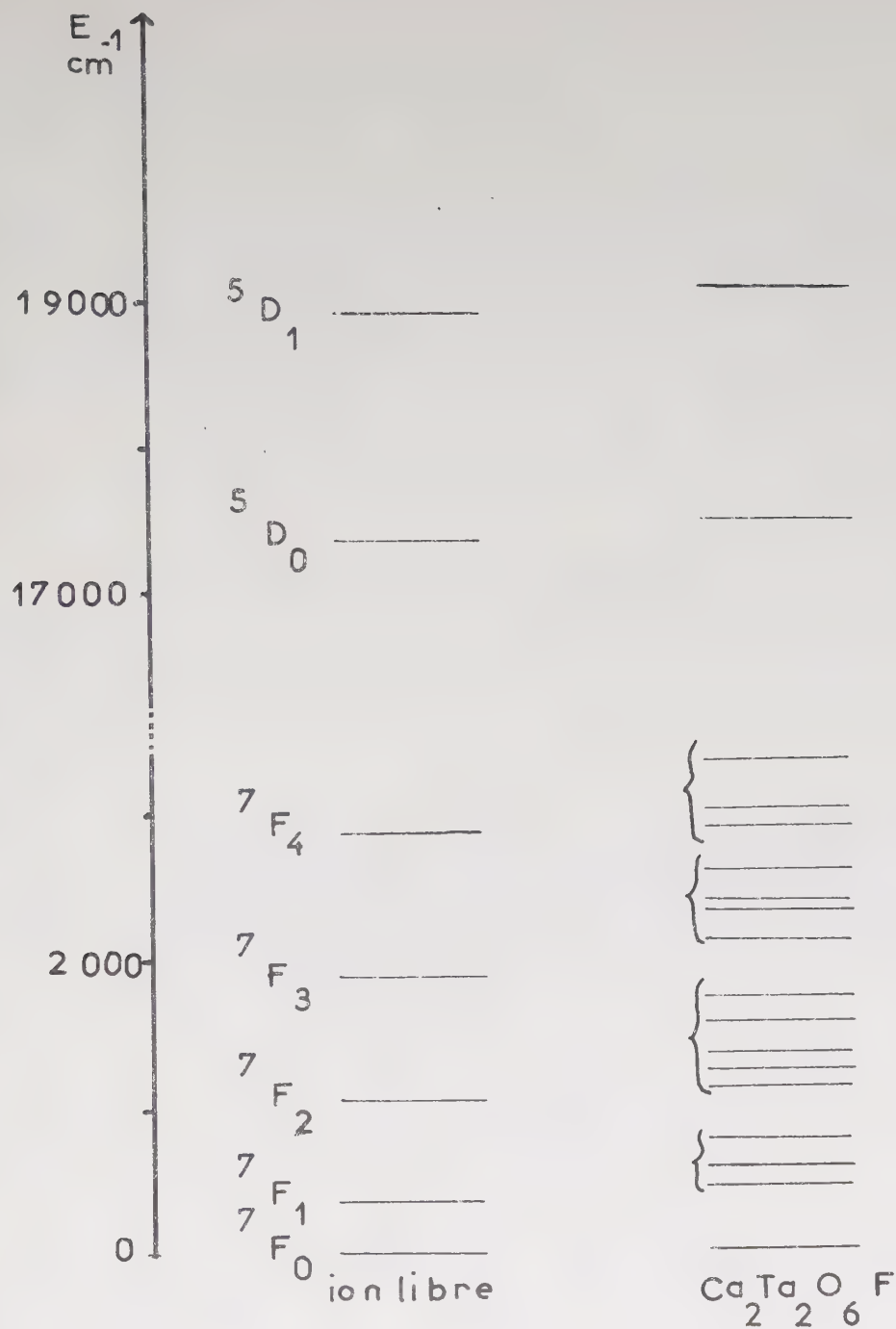


Fig. 39

Niveaux d'énergie
de Eu^{3+}

mateur Hilger (figure 40).

On constate pour les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, la présence d'un nombre de raies beaucoup plus élevé que le maximum prévu par la théorie des groupes, en particulier, la raie liée à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ est décomposée en trois raies : une intense (correspondant à celle déjà identifiée) entourée de deux raies plus faibles.

Les raies supplémentaires pouvaient provenir (*)

a) Soit de raies de vibration qui ne devaient être observables que d'un côté d'une raie principale (vers les grandes longueurs d'onde) et à basse température. Or nos raies supplémentaires s'observent des deux côtés des raies principales et même à température ordinaire.

b) Soit de raies provenant d'un autre niveau excité que 5D_0 , soit 5D_1 ou 5D_2 . Les variations thermiques des différentes raies nous ont permis de montrer que cette éventualité ne se produisait pas, au moins dans la plupart des cas.

c) Soit de raies appartenant à une même transition mais qui se trouvent un peu déplacées par une légère variation de la symétrie du site. C'est cette cause qui semble la plus probable. En effet $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$ a une structure assez complexe où la symétrie du site Ca^{2+} est rhomboédrique. La compensation de charge peut vraisemblablement se produire de plusieurs manières : lacunes de cation, anion divalent se substituant au fluor... L'entourage d'un ion Eu^{3+} peut donc être de plusieurs types chacun donnant un groupe de raies qui lui est propre et ces groupes s'interpénètrent. Néanmoins il semble qu'un des sites donne lieu à des raies plus intenses que les autres.

Si l'on considère, pour chacune des transitions uniquement les raies intenses (en négligeant les raies plus faibles provenant d'un autre site) on peut former le tableau 29 dans lequel sont consignées e.

(*) Suggestion de M. MARGERIE que nous tenons vivement à remercier ici.

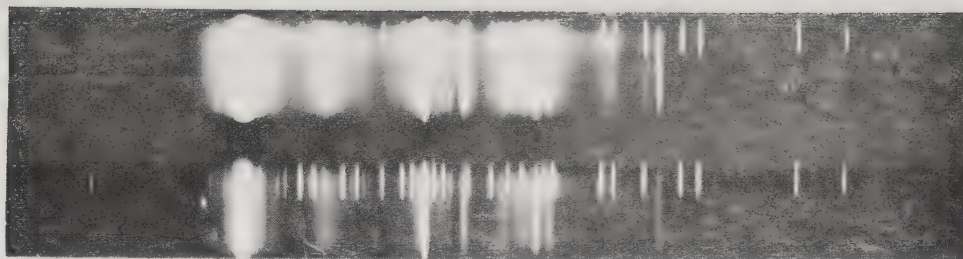
particulier les positions des raies et des niveaux 7F_0 , 7F_1 et 7F_2 ; en effet pour les autres niveaux, il n'a pas été possible de séparer les différents sites.

TABLEAU 29

NIVEAU TERMINAL		NIVEAU EMETTEUR	
		5D_0	
		ν cm ⁻¹	λ Å
7F_0	0	17478	5720
7F_1	539	16939	5902
	659	16819	5944
	738	16740	5972
7F_2	1148	16330	6122
	1359	16119	6202
	1584	15894	6290
	1772	15706	6385
	1840	15639	6393

On voit d'après le nombre de raies que le site occupé par l'euporium est au plus orthorhombique comme on l'a vu plus haut. Etant donné la présence de la raie ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ l'hypothèse d'un site C_{2v} est valable.

Dans le cadre de cette symétrie le calcul des paramètres du champ cristallin a été tenté par la même méthode que précédemment.



$T = -196^{\circ}\text{C}$



$T = +20^{\circ}\text{C}$

$\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}:12 \text{ moles\% } \text{Eu}^{3+}$

Fig. 40 Spectra of $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}:12 \text{ moles\% } \text{Eu}^{3+}$

Les calculs conduisent à plusieurs séries possibles de paramètres. Cependant cette indétermination peut être levée en recalculant, à l'aide de chacune des séries, la décomposition du niveau ${}^6H_{5/2}$ de l'ion Sm^{3+} dont le rayon est très voisin de celui de Eu^{3+} et en choisissant la seule série de valeurs acceptables.

Pour cela nous avons analysé le spectre d'émission de Sm^{3+} dans la même matrice. Le produit le plus luminescent, à 9,2 moles % Sm^{3+} , présente, à température ordinaire trois raies qui peuvent être associées à la transition ${}^4G_{5/2} \longrightarrow {}^6H_{5/2}$. Les longueurs d'onde de ces raies sont les suivantes :

$$\begin{cases} 5719 \text{ Å} & (17481 \text{ cm}^{-1}) \\ 5772 \text{ Å} & (17320 \text{ cm}^{-1}) \\ 5792 \text{ Å} & (17260 \text{ cm}^{-1}) \end{cases}$$

On admet que toutes les transitions radiatives partent du même niveau Stark. Les constantes $\alpha\beta\gamma$, pour le niveau ${}^6H_{5/2}$, sont celles données par Stevens (10).

Les valeurs des paramètres permettant d'obtenir de meilleur accord entre le calcul et l'expérience pour les deux activateurs sont rassemblées dans le tableau 30.

TABLEAU 30

($A_n^m(\text{cm}^{-1})$)	(A_2^0)	(A_2^2)	(A_4^0)	(A_4^2)	(A_4^4)
(Eu^{3+})	(+35)	(+497)	(-100)	(+2320)	(+304)
(Sm^{3+})	(+33)	(+350)	(-90)	(+1800)	(+300)

A l'aide de ces paramètres on peut établir les tableaux 31 et 32 identiques à celui des oxydes de terre rare (chapitre II, tableau 20).

TABLEAU 31 ($\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F} : \text{Eu}^{3+}$)

NIVEAU	Exp ^t	CALCUL		μ	$\Delta E \text{ cm}^{-1}$
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
$7F_1$	539	-106	539	± 1	0
	659	14	659	0	0
	738	92	737	± 1	1
$7F_2$	1148	-394	1147	± 1	$ \Delta E _{\text{moy}} = 0,3\text{cm}^{-1}$
	1359	-178	1363	0	4
	1584	+ 44	1585	0	1
	1772	+228	1769	0	3
	1840	+300	1841	± 1	1
					$ \Delta E _{\text{moy}} = 2\text{cm}^{-1}$

TABLEAU 32 ($\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F} : \text{Sm}^{3+}$)

NIVEAU	Exp ^t	CALCUL		μ	$E \text{ cm}^{-1}$
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
$6H_{5/2}$	17481	-149	17508	$\pm 1/2$	22
	17320	+ 36	17318	$\pm 1/2$	2
	17260	+113	17241	$\pm 1/2$	19
					$ \Delta E _{\text{moy}} = 14\text{cm}^{-1}$

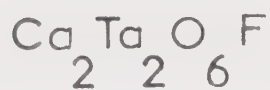
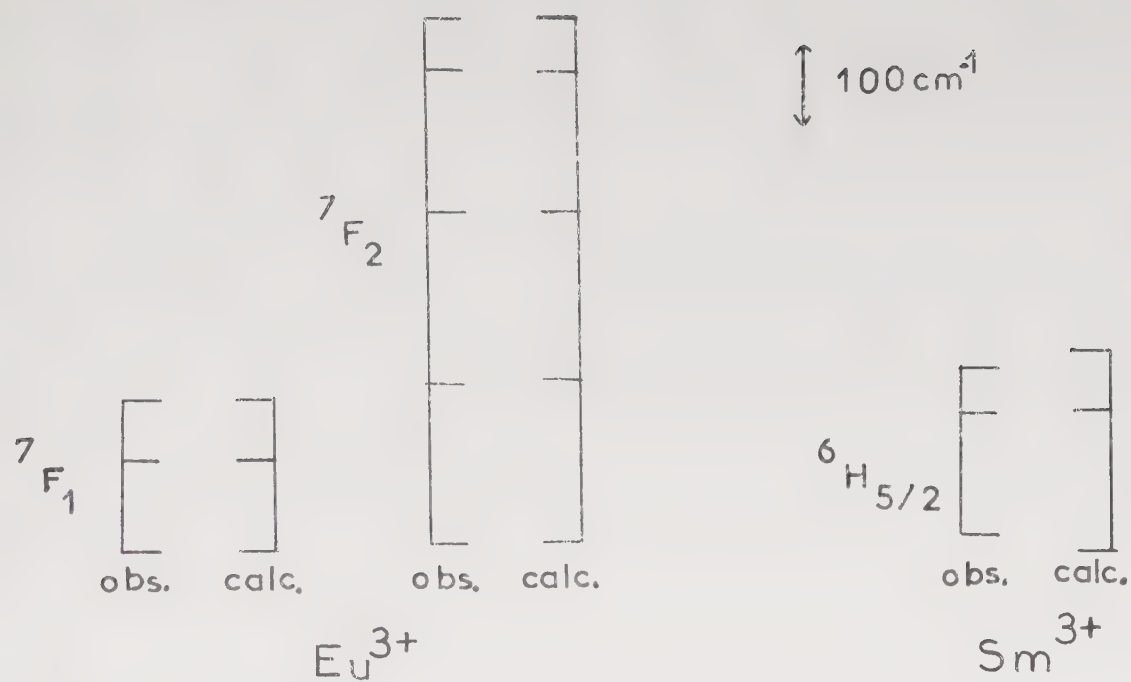


Fig.41 Décomposition observée et calculée

Ces deux séries de constantes permettent de calculer les positions des niveaux Stark. On voit sur la figure 41 qu'elles sont en bon accord avec l'expérience. Cet accord apporte une confirmation à l'hypothèse d'un site C_{2v} .

CONCLUSION

Un nouveau phosphor $Ca_2Ta_2O_6F$ a pu être obtenu à l'état pur. Ce composé, à structure pyrochlore présente, sous excitation par $\lambda = 2537 \text{ \AA}$, une émission bleue à basse température. Il semble que la fluorescence de ce réseau puisse être attribuée à des groupements anioniques.

Lorsqu'on ajoute un lanthanide au fluoxytantalate de calcium on voit apparaître, à côté de la luminescence du réseau, une émission composée de raies caractéristiques de l'ion Ln^{3+} . Cette dernière émission peut s'expliquer par une absorption de l'énergie excitatrice dans le centre Ln^{3+} , mais, de plus, dans certains cas, quand la variation thermique des émissions s'y prête (Sm^{3+} , Dy^{3+}), par un transfert d'énergie réseau-activant.

Nous avons déterminé les raies principales de chacun des lanthanides dans $Ca_2Ta_2O_6F$ et identifié les transitions correspondantes.

L'émission des niveaux $^6H_{5/2}$ de Sm^{3+} et 7F_1 , 7F_2 de Eu^{3+} a été étudiée plus en détail ce qui a permis le calcul des paramètres de champ cristallin ; les niveaux Stark déterminés à l'aide de ces paramètres sont en bon accord avec l'expérience ; ceci confirme l'hypothèse d'un site principal C_{2v} . Toutefois, dans cette matrice complexe, la présence probable de Eu^{3+} sur des sites un peu différents, rend difficile une interprétation à partir des niveaux dont le nombre des composantes Stark est élevé.

CONCLUSION GENERALE

Dans l'étude précédente, nous avons rappelé comment la méthode du champ cristallin permet de déterminer les paramètres A_n^m qui le décrivent. Cette méthode a été appliquée à l'interprétation de l'émission de l'ion activant Eu^{3+} dans deux types de composés oxygénés : les oxydes Gd_2O_3 , Y_2O_3 , Lu_2O_3 et le fluoxytantalate $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$.

Les résultats les plus caractéristiques sont les suivants :

1°) Quelques émissions nouvelles ont été mise en évidence. Ce sont celle de $\text{Lu}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$, caractéristique du centre luminogène Eu^{3+} , l'absorption de l'énergie excitatrice se faisant dans le centre, puis celles de $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F}$ pur ou activé par Sm^{3+} ou Eu^{3+} . La fluorescence bleue du fluoxytantalate de calcium à basse température est probablement due à des groupements amoniques. L'énergie absorbée par le réseau se transfère partiellement au samarium lorsque cet élément est introduit comme activant ; mais l'absorption propre des centres Sm^{3+} et Eu^{3+} est le phénomène principal des émissions orangées que ces activateurs confèrent au produit.

2°) Les spectres d'émission des oxydes Gd_2O_3 , Y_2O_3 et Lu_2O_3 activés à l'euprimum présentent une grande analogie en raison de la même structure cubique de ces réseaux où l'ion activant occupe principalement le site de symétrie C_{2v} . Les intensités de ces fluorescences décroissent de Gd_2O_3 à Lu_2O_3 lorsqu'augmente la différence des rayons d'ions $\text{Eu}^{3+} - \text{Ln}^{3+}$. La comparaison du spectre de fluorescence de Eu^{3+} dans ces trois matrices est une aide précieuse pour leur interprétation ; ces raies correspondent à des transitions des états excités 5D_0 , 5D_1 ou 5D_2 vers le multiplet fondamental 7F_J , les plus intenses appartenant à $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

3°) Les paramètres du champ cristallin A_n^m et B_n^m ont été calculés, dans le cadre de la symétrie C_{2v} et de la validité du couplage L - S. Ces calculs n'avaient jamais été effectués pour les oxydes Gd_2O_3

Y_2O_3 et Lu_2O_3 . Les valeurs obtenues peuvent être considérées comme satisfaisantes car elles vérifient trois conditions :

- elles présentent une variation monotone de Gd_2O_3 à Lu_2O_3 ,
- elles s'insèrent dans une série de valeurs données antérieurement pour Y_2O_3 activé par Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} ,
- elles conduisent à une décomposition Stark des niveaux ${}^7\text{F}_1$, ${}^7\text{F}_2$ et ${}^7\text{F}_3$ en bon accord avec l'expérience.

Cependant, l'approximation du champ cristallin utilisée ne permet pas d'obtenir une décomposition Stark du niveau ${}^7\text{F}_4$ correspondant à l'expérience : les sous niveaux calculés sont trop écartés. Il faudrait alors pour interpréter les résultats expérimentaux, tenir compte des interactions entre niveaux.

4°) Le spectre d'émission de $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F} : \text{Eu}^{3+}$ est complexe. En dehors du site principal, l'euporium occupe des sites de symétrie voisine créés par les défauts du réseau, d'où un grand nombre de raies. Les paramètres A_m^n conduisant à une décomposition Stark acceptable des niveaux ${}^7\text{F}_1$ et ${}^7\text{F}_2$ ont cependant pu être calculés sans ambiguïté en utilisant l'hypothèse d'un site C_{2v} et surtout une comparaison avec ceux de $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_6\text{F} : \text{Sm}^{3+}$. Les décompositions Stark calculées pour ${}^7\text{F}_1$ et ${}^7\text{F}_2$ de Eu^{3+} et $6\text{H}_{5/2}$ de Sm^{3+} sont en bon accord avec l'expérience. Ces résultats permettent donc de valider l'hypothèse d'un site C_{2v} .

5°) Enfin, nos résultats soulignent l'intérêt de cette méthode relativement simple qui est celle du champ cristallin dans l'interprétation du spectre de divers ions des terres rares pouvant activer un même composé ou d'un même ion des terres rares activant des matrices de même symétrie. Les ambiguïtés qui peuvent subsister lorsqu'on cherche à interpréter un seul spectre sont levées lorsqu'on l'insère dans une série de recherches.

Cependant, une étude plus complète de la décomposition et de l'interaction des niveaux du multiplet 7F_J de l'ion Eu^{3+} demandera la connaissance des fonctions d'onde.

Il semble que les conditions d'application de la méthode du champ cristallin complétée par le calcul des fonctions d'onde puissent être mieux définies par une étude systématique d'un ion lanthanide dans un grand nombre de composés et c'est dans cette direction que nous nous proposons de poursuivre notre travail.

BIBLIOGRAPHIE

- (1). B.G. WYBOURNE. Spectroscopic properties of rare earths.
Interscience Publishers 1965.
- (2). H. BETHE. Ann. Physik. 3, 1929, p. 133.
- (3). G.H. DIEKE et L.A. HALL. J. Chem. Phys. 27, 1957, p. 465.
- (4). K.A. WICKERSHEIM et R.A. LEFEVER. J. of Electrochem. Soc. 111,
1964, p. 47.
- (5). G.S. OFELT. J. Chem. Phys. 38, 1963, p. 2171.
- (6). L.G. DESHAZER et G.H. DIEKE. J. Chem. Phys. 38, 1963, 2190.
- (7). J. MARGERIE. Mise au point Journal de Phys. 26, 1965, p. 268.
- (8). P. PONCET. Thèse Doctorat Spécialité. Faculté des Sciences.
Lyon 1963.
- (9). K.H. HELLWEGE. Ann. Physik, 4, 1948, p. 95.
- (10). K.W.H. STEVENS. Proc. Phys. Soc. (London) A 65, 1952, p. 209.
- (11). R.G. BARNE, R.L. MOSSBAUER, E. KANKELEIT et J.M. POINDEXTER.
Phys. Rev. 136, 1964, p. 175.
- (12). E.U. CONDON et G.H. SHORTLEY. The theory of atomic spectra
Cambridge at the University Press, 1935.
- (13). R.J. ELLIOTT et K.W.H. STEVENS. Proc. Roy. Soc. (London)
A. 219, 1953, p. 387.
- (14). B.R. JUDD. Mol. Phys. 2, 1959, p. 407.

- (15). G. URBAIN. Ann. Chim. Phys. 18, 1909, p. 293.
- (16). N.C. CHANG. J. Appl. Phys. 34, 1963, p. 3500.
- (17). J.D. AXE et P.F. WELLER. J. Chem. Phys. 40, 1964, p. 3066.
- (18). R.C. ROPP. J. of Electrochem. Soc. 111, 1964, p. 311.
- (19). N.C. CHANG et J.B. GRUBER. J. Chem. Phys. 41, 1964, p. 3227.
- (20). A. BRIL et W.L. VANMAKER. J. of Electrochem. Soc. 111, 1964, p. 1363.
- (21). A. BRIL. W.L. VANMAKER et C.D.J.C. de LAAT. J. of Electrochem. Soc. 112, 1965, p. 111.
- (22). R.C. ROPP. J. of Electrochem. Soc. 112, 1965, p. 181.
- (23). C. LINARES et F. GAUME-MAHN. C.R. 265, 1967, p. 70.
- (24). Nouveau traité de chimie Minérale Pascal, tome VII.
- (25). R.W.G. WYCKOFF. Crystal Structures Interscience New-York 1965.
- (26). G. BLASSE et A. BRIL. Philips Res. Reports 21, 1966, p. 368.
- (27). V.L. LEVSHIN et R.K. PIRINCHIEVA. Engl Trans. of the Bull. of the Acad. of URSS. Phys. series 30, 1966, p. 735.
- (28). B.R. JUDD Operator techniques in Atomic Spectroscopy Mc. graw Hill Book Company New-York 1963.
- (29). G. BURNS. Phys. Rev. 128, 1962, p. 2121.
- (30). A.J. FREEMAN et R.E. WATSON. Phys. Rev. 127, 1962, p. 2058.

- (31). J.B. GRUVER, W.F. KRUPKE et J.M. POINDEXTER. J. Chem. Phys. 41, 1964, p. 3363.
- (32). N.C. CHANG. J. of Chem. Phys. 44, 1966, p. 4044.
- (33). M. BLANCHARD. Thèse de Spécialité. Faculté des Sciences. Lyon 1967.
- (34). K.H. BUTLER, M.J. BERGIN et V.M.B. HANNAFORD. J. of Electrochem. Soc. 97, 1950, p. 117.
- (35). C. LINARES, F. GAUME-MAHN et J. JANIN. C.R. 258, 1964, p. 4956.
- (36). J. JANIN, F. GAUME-MAHN, A. LOUAT, C. LINARES et F. PERRET. Ann. Univ. Lyon 3ème série. Section B, 1964, p. 55.
- (37). A. WACHTEL. "The Electrochem. Soc". Inc. Spring Meeting Toronto Mai 1964.
- (38). F. A. KROGER. Some aspects of the luminescence of solids 1948.
- (39). J.P. BRIFFAUT. C.R. 263, 1966, p. 466.
- (40). P.P. FEOFILOV. Bull. of the Acad. of Sciences USSR. Phys. séries 26, 1962, p. 437.
- (41). C. LINARES, F. GAUME-MAHN et J. JANIN. C.R. 261, 1965, p. 3778.
- (42). C. AIT YAHIA-MADEJ. Thèse du C.N.A.M. Faculté des Sciences Lyon 1965.
- (43). J. SEKINE et Y. KOTERA. J. Phys. Chem. solids 25, 1964, p.354.
- (44). TH. B.J. BOTDEN. Philips Research Reports 6, 1951, p. 425.
- (45). C. LINARES, F. GAUME-MAHN, A. DEVILLE et J. JANIN. C.R. 262, 1966, p. 1451.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION	1
Chapitre I. RAPPEL DE DONNEES THEORIQUES ET METHODE DU CHAMP CRISTALLIN	3
<u>I. 1. SPECTROSCOPIE DES IONS DES LANTHANIDES</u>	3
I. 1. 1. PROPRIETES DE FLUORESCENCE	3
I. 1. 2. SPECTRE DE L'ION Ln^{3+} LIBRE	5
I. 1. 3. SPECTRE DE L'ION Ln^{3+} DANS UN CRISTAL	8
<u>I. 2. METHODE DU CHAMP CRISTALLIN</u>	11
I. 2. 1. GENERALITES	11
I. 2. 2. ACTION DU CHAMP CRISTALLIN	14
I. 2. 3. METHODE DES OPERATEURS EQUIVALENTS	18
Chapitre II. PROPRIETES OPTIQUES DES OXYDES Gd_2O_3 , Y_2O_3 , Lu_2O_3 ACTIVES PAR L'EUROPIUM TRIVALENT	25
<u>II. 1. TRAVAUX ANTERIEURS</u>	25
<u>II. 2. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE COMPAREE DE CES TROIS OXYDES</u>	26
<u>II. 3. ETUDE OPTIQUE</u>	28
II. 3. 1. SPECTRES D'ABSORPTION OU DE REFLEXION DIFFUSE	28
II. 3. 2. SPECTRES D'EXCITATION	31
II. 3. 3. SPECTRES D'EMISSION	33

<u>II. 4. CALCUL DES PARAMETRES DE CHAMP CRISTALLIN</u>	41
II. 4. 1. VALIDITE DE L'APPROXIMATION DU COUPLAGE L.S.	41
II. 4. 2. VALEURS DES PARAMETRES A_n^m	42
II. 4. 3. COMPARAISON ENTRE LE CALCUL ET L'EXPERIENCE	43
II. 4. 4. DECOMPOSITION DU NIVEAU $7F_4$	47
II. 4. 5. ESSAI DE CALCUL DU NIVEAU $5D_1$	49
II. 4. 6. CALCUL DES PARAMETRES B_n^m	49
II. 4. 7. CAS PARTICULIER DE Y_2O_3	50
 Chapitre III. PROPRIETES OPTIQUES DU FLUOXYTANTALATE DE CALCIUM	 55
<u>III. 1. ETUDE DU FLUOXYTANTALATE DE CALCIUM PUR</u>	55
III. 1. 1. PREPARATION ET CONTROLE DE LA STRUCTURE	55
III. 1. 2. ETUDE OPTIQUE	57
III. 1. 2. 1. Spectre de Réflexion Diffuse	57
III. 1. 2. 2. Spectre d'excitation	57
III. 1. 2. 3. Spectre d'émission	57
 <u>III. 2. ETUDE DU FLUOXYTANTALATE DE CALCIUM ACTIVE PAR LES LANTHANIDES</u>	 59
 <u>III. 3. ETUDE DE L'ACTIVANT SAMARIUM</u>	 63
III. 3. 1. SPECTRES DE REFLEXION DIFFUSE	63
III. 3. 2. SPECTRES D'EXCITATION	64
III. 3. 3. SPECTRES D'EMISSION	64
a) Excitation par la radiation $\lambda = 2537 \text{ \AA}$	64
b) Diverses excitations	66
c) Essai d'interprétation	67
 <u>III. 4. ETUDE DU FLUOXYTANTALATE DE CALCIUM ACTIVE PAR Eu^{3+}</u>	 70

III. 4. 1. ETUDE OPTIQUE	70
III. 4. 1. 1. Spectres d'excitation	70
III. 4. 1. 2. Spectres de Réflexion Diffuse	71
III. 4. 1. 3. Spectres d'émission	71
III. 4. 1. 4. Attribution des raies	73
III. 4. 2. CALCUL DES PARAMETRES DE CHAMP CRISTALLIN	74
 CONCLUSION GENERALE	 81
 BIBLIOGRAPHIE	 85

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

OXYDES ET SULFURES DE RHENIUM

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. J. JANIN

Président

Vu et approuvé

R. PÂRIS

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Mme F. GAUME

Examineurs

M. D. CURIE

Jean BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 21 novembre 1967

Le Recteur

P. LOUIS

